

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir le Diplôme de Docteur de Troisième Cycle
en Physique Supérieure

par

Robert MICHEL

Licencié es-Sciences

ÉTUDE DU SEL DE SEIGNETTE EN HYPERFRÉQUENCE

- *Mesure de la constante diélectrique à 37 GHz.*
- *Etude en R.P.E. des radicaux libres produits par irradiation.*

Soutenue à LYON

le 4 novembre 1963

MM. les Professeurs :

G. MESNARD

Président

G. ASCH

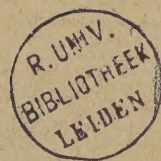
R. UZAN

} Membres du Jury

EDITIONS DE L'A.G.E.L.

20, rue François-Garcin - LYON (3^e)

1963



Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA, GAUTHIER Henri

Professeurs honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD,
DOUIN, Henri EYRAUD.

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD, BOIDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
DEJARDIN	Physique générale
COURTY	Chimie-Physique
PRETTRE	Chimie Industrielle
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie organique
FLANDRIN	Géologie appliquée
JANIN	Physique expérimentale
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
VIRET	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS de CECCATTY	Zoologie
DUFAY Maurice	Physique de l'atmosphère
MERLIN	Chimie analytique
FRAISSE	Mathématiques
LUBET	Physiologie

Professeurs sans Chaire

MM. GAUME	Physique
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DEPRAZ	Physique nucléaire
FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
DAVID Louis	Géologie générale
GAUTHIER Jean	Chimie
LEGAY	Zoologie expérimentale S.P.C.N.
UZAN	Physique S.P.C.N.
CHENEVOY	Géologie appliquée
CHANEL	Psychophysiologie
ASCH	Physique
GINET	Zoologie
MAURY	Mathématiques
MICHEL	Minéralogie
DUCET	Biologie végétale

Maîtres de conférences

Mle MAITROT	Physique
Mme ERICSON	Physique générale
GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
MARTEL	Mécanique
CHERY	Physique
LEFEBVRE	Mathématiques
d'INCAN	Physique
PERNET	Mathématiques
Mle GAUTHERON	Chimie biologique
BERGEON	Physique C.S.U.
MATHIEU	Mécanique des Fluides
ERBEIA	Physique
DESCOTES	Chimie organique
PICARD	Mathématiques
LEMOIGNE	Botanique

Maitre de Conférences adjoint

M. PIERRON	Chimie
------------	--------

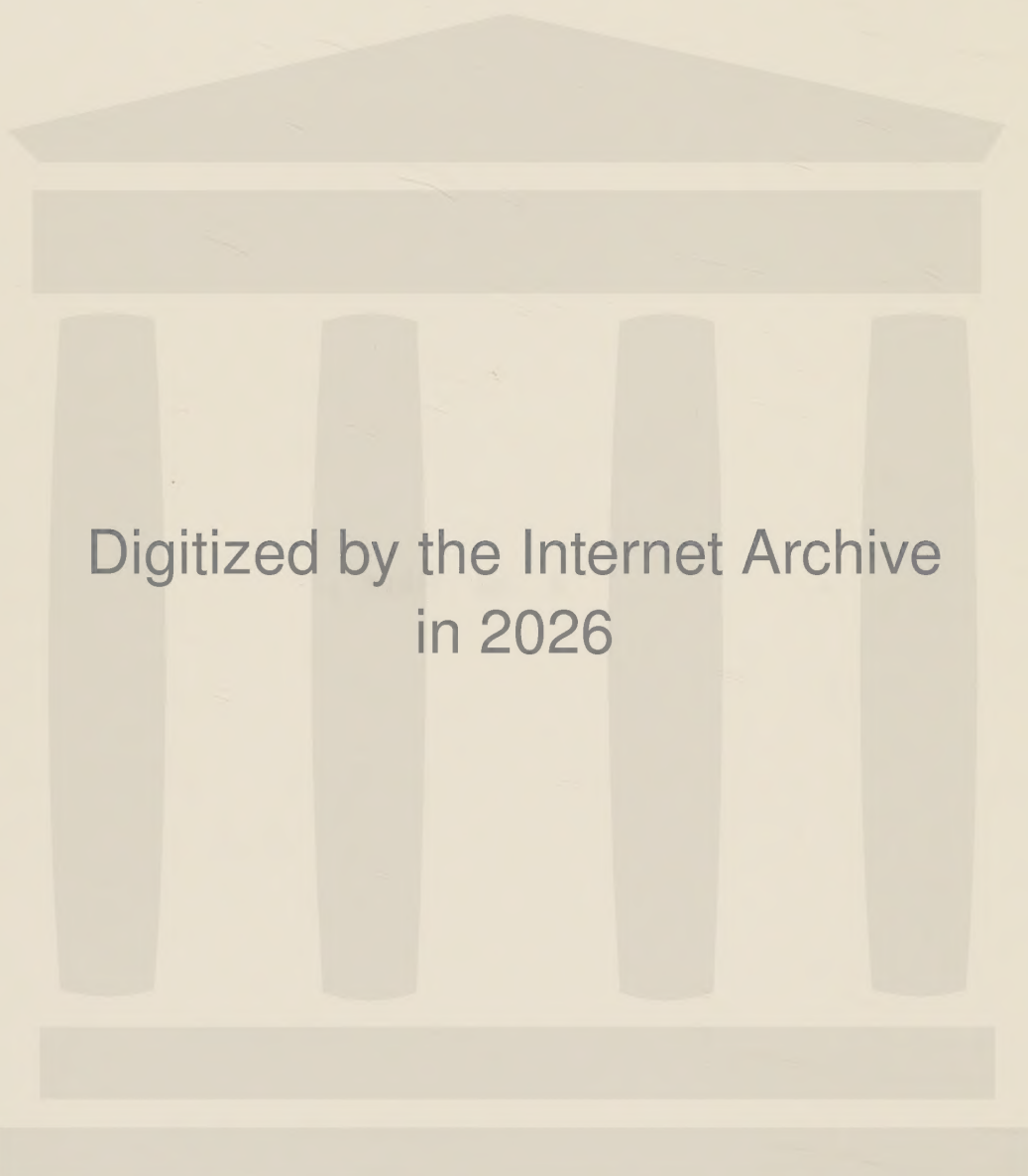
Secrétaire Principal honoraire

M. ROUX

Conseiller administratif

M. BURNET

A ma Mère ,



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554216_0029

Monsieur le Professeur DEJARDIN, Directeur de l'Institut de Physique Générale de l'Université de LYON, et Monsieur le Professeur MESNARD ont bien voulu m'accueillir dans leurs laboratoires et me donner les moyens nécessaires à la poursuite de mes recherches; je tiens à les assurer de ma très vive reconnaissance.

Ce sujet m'a été proposé par Monsieur le Professeur ASCH qui m'a guidé dans mes recherches et ne m'a jamais ménagé l'appui de son expérience. Qu'il veuille bien trouver ici le témoignage de toute ma gratitude.

Je tiens enfin à remercier Monsieur DOLCE, Chef de travaux, pour la bienveillance dont il a toujours fait preuve à mon égard, ainsi que pour l'aide qu'il a pu m'apporter.

ETUDE DU SEL DE SEIGNETTE EN HYPERFREQUENCE

- MESURE DE LA CONSTANCE DIELECTRIQUE A 37 G Hz

- ETUDE EN R.P.E. DES RADICAUX LIBRES PRODUITS PAR
IRRADIATION

PREMIERE PARTIE

MESURE DE LA CONSTANCE DIELECTRIQUE DU SEL DE SEIGNETTE

EN HYPERFREQUENCE. ($\lambda = 8 \text{ mm}$)

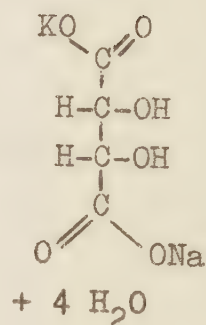
INFLUENCE DE L'IRRADIATION.

CHAPITRE I

PROPRIETES DU SEL DE SEIGNETTE

A - GENERALITES SUR LE SEL DE SEIGNETTE

Le sel de Seignette est un tartrate double de sodium et de potassium qui cristallise avec 4 molécules d'eau. Sa formule développée est indiquée ci-contre. La molécule est énantiomorphe mais la forme dextrogyre du sel de Seignette est la plus répandue.

B - LA STRUCTURE CRISTALLINE

Elle a été étudiée en 1941 par Beevers et Hugues [1] aux rayons X. Le sel de Seignette cristallise dans le système orthorhombique bisphénoïdal, avec la répartition spatiale P 222. Une rotation de 180° autour d'un des 3 axes a b c ne change pas les propriétés mécaniques. Entre les 2 températures $T_1 = -18^\circ\text{C}$ et $T_2 = 24^\circ\text{C}$, que Valasek a appelées températures de Curie, il se produit [2] un léger cisaillement de la maille élémentaire qui devient monoclinique. L'angle entre les axes b et c diminue d'environ 4 minutes. On conserve cependant la même appellation pour les 3 axes quelle que soit la température. La cellule unit est constituée par 4 molécules $\text{K Na C}_4 \text{H}_4 \text{O}_6$, $4 \text{H}_2\text{O}$. Elle a les dimensions suivantes:

$$a = 11,93 \text{ \AA}$$

$$b = 14,30 \text{ \AA}$$

$$c = 6,17 \text{ \AA}$$

La figure 1b représente un cristal de sel de Seignette. Le cristal est optiquement actif.

La structure moléculaire est biplanaire (fig. 1a). Chaque moitié de

la molécule est dans un plan incliné de 60° par rapport au plan des atomes de carbone. Il n'y a pas de centre de symétrie. Des études ultérieures par diffraction de neutrons [3] ont conduit à modifier sensiblement les distances entre les atomes d'oxygène situés en bout de chaîne et les molécules d'eau.

Le sel de Seignette fait partie des 21 classes cristallines n'ayant pas de centre de symétrie. Il présente un effet piézo électrique très marqué.

C - PROPRIETES PIEZOELECTRIQUES

Lorsqu'on applique une force dans le plan des axes b et c, des charges électriques de signes opposés apparaissent sur les faces normales à la direction de l'axe a. L'axe a est appelé axe Piézo électrique. Inversement, lorsqu'un cristal est soumis à un champ électrique parallèle à l'axe a, il se produit un cisaillement. Ce cisaillement augmente avec le champ appliqué et dépend du sens du champ. Il augmente beaucoup au voisinage des points de Curie.

On taille généralement le monocristal en plaquettes rectangulaires dont les côtés sont parallèles aux bissectrices des axes b et c. Un champ électrique produit donc une elongation de la plaquette (45° X Cut). En associant deux plaquettes de ce genre on obtient des ensembles sensibles à la torsion. Le sel de Seignette est utilisé pour transformer des phénomènes mécaniques en phénomènes électriques et vice-versa.

D - PROPRIETES ELECTRIQUES

La conductivité électrique varie avec la température et le degré d'humidité. Valasek a mesuré une conductivité de $22 \cdot 10^{-14}$ mhos/cm à 20°C dans la direction piézoélectrique [4].

Le sel de Seignette est diamagnétique. Nous verrons cependant qu'un paramagnétisme peut être produit par irradiation.

Les propriétés diélectriques sont remarquables et nous nous y attarderons plus longtemps. Les cristaux orthorombiques ont 3 constantes diélectriques principales ϵ_a , ϵ_b , ϵ_c , correspondant chacune à une direction axiale déterminée.

Dans les directions non piézoélectriques les constantes diélectriques ne présentent pas de propriétés particulières. A la température ambiante Mason [5] a obtenu les valeurs suivantes pour la constante diélectrique :

$$\epsilon_b = 9,8 \qquad \epsilon_c = 9,2$$

Mueller et Halblützel indiquent une légère variation avec la température [5] [6]. Les coefficients de température sont $+ 0,007/^{\circ}\text{C}$ pour ϵ_b et $+ 0,003/^{\circ}\text{C}$ pour ϵ_c . De -180°C à 40°C l'augmentation est régulière avec une région plate entre les points de Curie. Lorsque la fréquence de mesure augmente, on est conduit, afin de tenir compte des pertes, d'introduire une C.D. complexe $\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$ où ϵ' est la dispersion et ϵ'' l'absorption. Pour une fréquence $f = 10 \text{ G Hz}$ on a trouvé :

$$\epsilon'_b = 7,9 \qquad \epsilon'_c = 8,9 \qquad [7]$$

$$\text{tg } \delta_b = \frac{\epsilon''_b}{\epsilon'_b} = 0,015 \qquad \text{tg } \delta_c = \frac{\epsilon''_c}{\epsilon'_c} = 0,02 \text{ à } 15^{\circ}\text{C}$$

Les pertes diélectriques, bien que faibles, ne sont donc pas négligeables. Dans le domaine optique la constante diélectrique déduite de l'indice de réfraction est $\epsilon = n^2 = 2,25$ [4]

Dans la direction piézoélectrique la constante diélectrique dépend des conditions mécaniques de la mesure, de l'amplitude du champ électrique de mesure, de la température.

Il convient de distinguer la constante diélectrique de cristal libre de celle du cristal bloqué. Lorsque le cristal est libre de se déformer (électrodes souples) les énergies mécaniques et électriques entrent en jeu. L'énergie mécanique est d'origine piézoélectrique et résulte de la distorsion du cristal. Pour mesurer

la constante diélectrique réelle on peut soit bloquer le cristal entre 2 électrodes rigides, qui empêchent les distorsions mécaniques, soit opérer à une fréquence suffisamment élevée pour qu'aucune vibration mécanique ne soit excitée dans le cristal. La constante diélectrique du cristal libre est plus grande que celle du cristal bloqué.

La constante diélectrique ϵ est le rapport du déplacement D au champ électrique appliqué E . On a

$$\epsilon = \frac{D}{E} = 1 + 4 \pi \frac{P}{E}$$

Si l'on écrit $P = \eta E$, où η est une fonction du champ E on a alors :

$$\epsilon = 1 + 4 \pi \eta.$$

Si E augmente, une saturation de la polarisation se produit et ϵ diminue. Pour le sel de Seignette le champ de saturation est voisin de 200 Volts/cm. La constante diélectrique dépend donc du champ appliqué : dans un champ faible (quelques volts/cm) ϵ reste d'abord constant, augmente jusqu'à un maximum ($\epsilon = 20.000$ pour $E = 150$ v/cm à 24°C) puis décroît dès que l'on approche de la saturation.

Dans un champ alternatif de basse fréquence d'amplitude $E = 5$ V/cm, Mason obtient deux maxima de ϵ aux températures de Curie T_1 et T_2 [8]. La constante diélectrique du cristal libre atteint 1400 au point de Curie supérieur et 1600 au point de Curie inférieur. Entre les températures T_1 et T_2 la constante diélectrique est plus faible (250 à 0°C). De part et d'autre des températures de Curie la constante diélectrique décroît.

La zone de température comprise entre T_1 et T_2 est la zone ferroélectrique. La région située de part et d'autre de la zone ferroélectrique, est la région paraélectrique.

Dans les zones où le cristal est paraélectrique la susceptibilité varie en suivant sensiblement une loi de Curie-Weiss

[6] . Dans la zone paraélectrique supérieure on a, de 24° à 40°C :

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{C}{T - T_2}$$

La loi de variation, pour la région paraélectrique inférieure s'écrit

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{C'}{T_1 - T}$$

Dans des champs plus intenses, de l'ordre de 1200 volts par cm, Kurchadov a mesuré des constantes diélectriques encore plus élevées, atteignant 4000 et 6000 aux points de Curie supérieur et inférieur respectivement.

En continu, la constante diélectrique dépend également du sens du champ appliqué. La polarisation du cristal de sel de Seignette suivant l'axe piezo-électrique n'est pas symétrique, lorsqu'on inverse le champ. Anderson en déduisit qu'il existait dans la zone ferroélectrique un moment électrique spontané, identique pour chaque domaine [8] . La polarisation correspondante dépend de la température et passe par un maximum d'environ 750 u.e.s. à 5°C. De l'existence d'une polarisation spontanée résulte le phénomène d'hystérésis. Les cycles d'hystérésis ne sont nets que dans la zone ferroélectrique. La forme du cycle varie avec le champ électrique continu superposé au champ alternatif d'enregistrement, avec les contraintes mécaniques, avec l'irradiation éventuelle [8] [9] [4] (fig.5).

Mason [10] puis Akao et Sasaki [11] [12] ont mesuré les constantes diélectriques à différentes fréquences. Jusqu'à 80 M Hz la dispersion ϵ' se confond pratiquement avec la constante diélectrique statique du cristal bloqué. Aux températures de Curie T_1 et T_2 $\epsilon' = 300$. ϵ' décroît de part et d'autre des températures de Curie et est égal à 125 à + 5°C.

Lorsque la fréquence croît au delà de 80 M Hz ϵ' décroît mais présente toujours deux maxima aux points de Curie; par contre,

ϵ'' augmente. A température constante les valeurs maximales de ϵ'' sont atteintes pour des fréquences f_r dites fréquences de relaxation. D'après Jäckle [7] à 10 G Hz on mesure un minimum de ϵ' et un maximum de ϵ'' au point de Curie T_2 . Par contre d'après les mesures de W. Yager, citées par Mason [10], à 24 G Hz ϵ' est pratiquement indépendant de la température entre -40°C et $+40^\circ\text{C}$ et égal sensiblement à 8 [10].

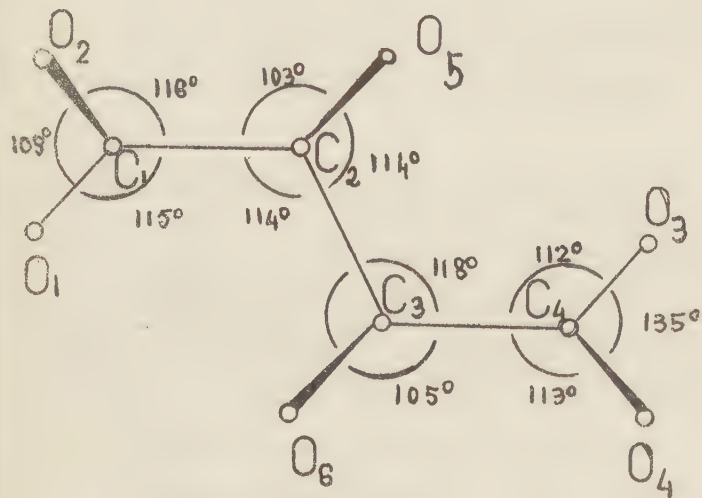
Enfin Le Montagner obtient à 25 G Hz deux maxima faibles aux températures de Curie pour ϵ' et ϵ'' [27].

Etant donnée l'incertitude des résultats antérieurs, nous avons entrepris une étude détaillée de la constante diélectrique du Sel de Seignette à des longueurs d'onde voisines de $\lambda = 8\text{mm}$.

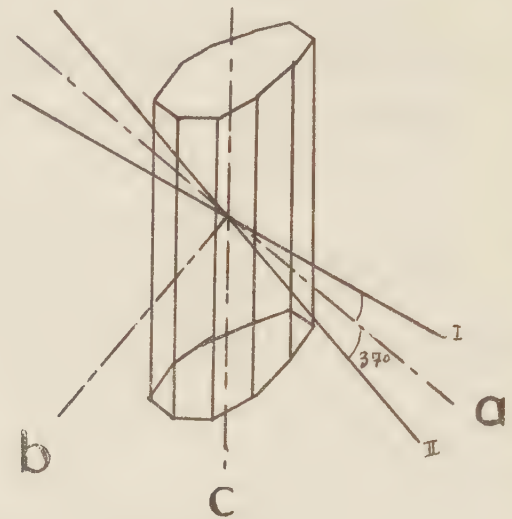
E - INFLUENCE DE L'IRRADIATION

Les rayons γ agissent sur la matière par l'intermédiaire de 3 mécanismes : l'effet photo-électrique, l'effet Compton, la production de paires. Pour les atomes de nombre atomique faible et pour des rayonnements dont l'énergie est de l'ordre du Mev, l'effet Compton est prépondérant [13]. Les électrons primaires et secondaires agissent soit par déplacement atomique, soit, comme c'est le cas le plus fréquent dans les cristaux, par ionisation. Ils dissipent leur énergie dans des zones d'excitation ("temperature spikes") dont la température est temporairement très élevée. Si leur énergie est grande ils peuvent déplacer les atomes de leurs sites cristallins ("displacement spikes"). Dans le cas d'électrons de faible énergie, il n'y a qu'un effet thermique ("thermal spike").

Dans le cas du Sel de Seignette on observe des modifications des propriétés électriques, magnétiques et mécaniques. Le cristal irradié prend une teinte jaune due à l'apparition des centres colorés. Le cycle d'hystérésis est déformé sous l'action d'une faible dose de rayonnement [9] [14] [15] [17]. Le point de Curie

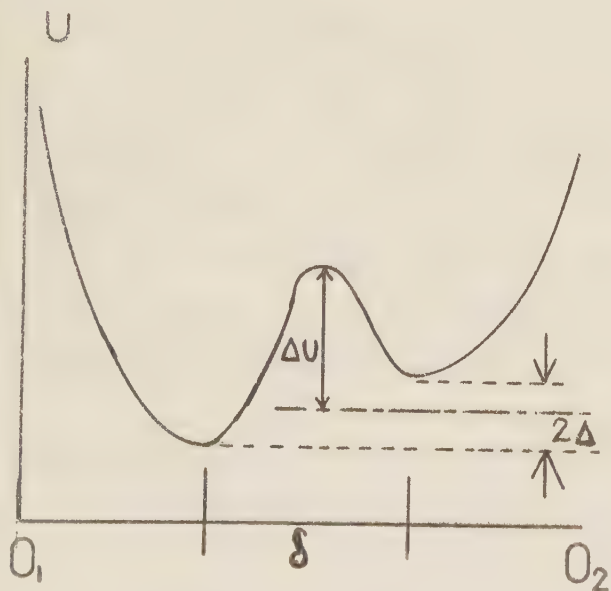


a)

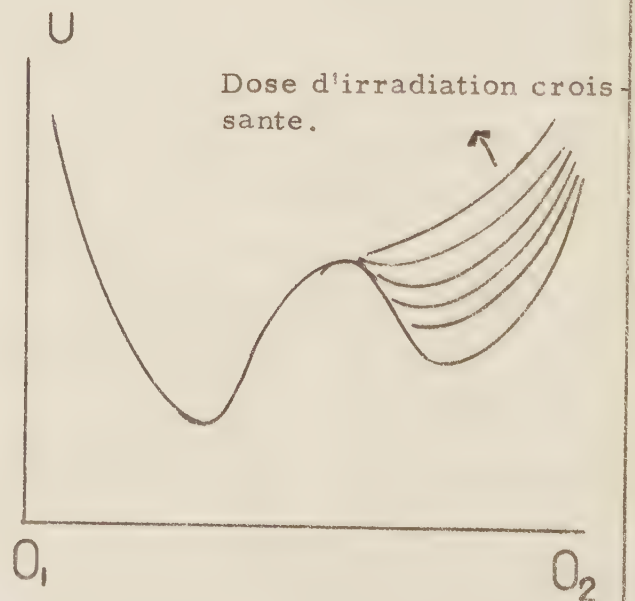


b)

fig 1 : Structure moléculaire et cristalline du Sel de Seignette



a)



b)

fig 2 : Double puits de potentiel

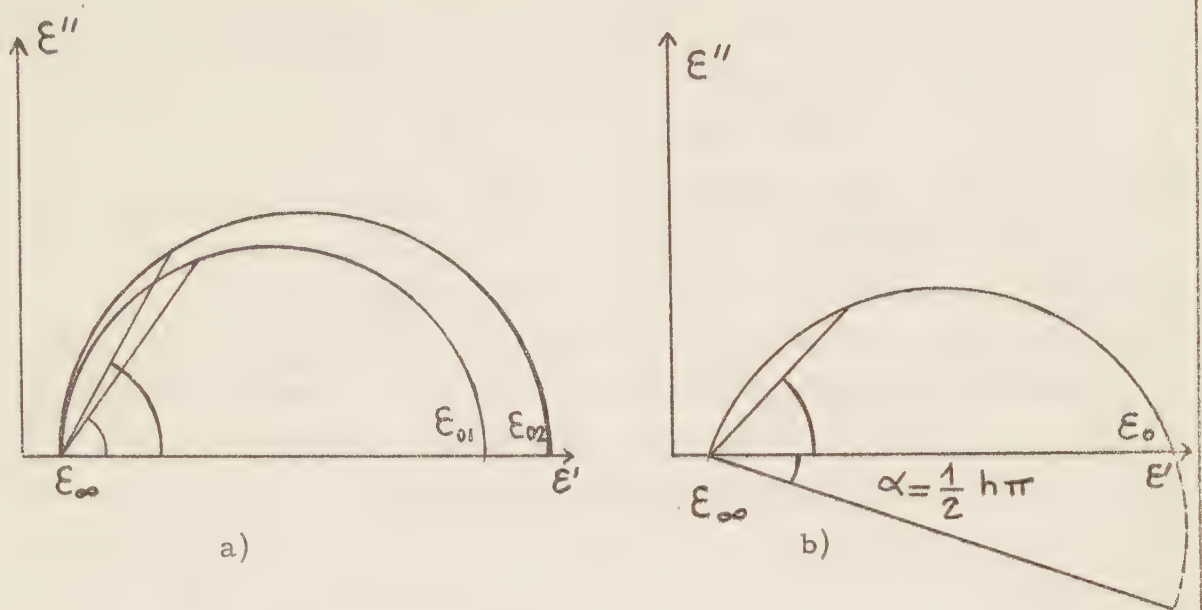


fig. 3 Diagrammes de Cole et Cole

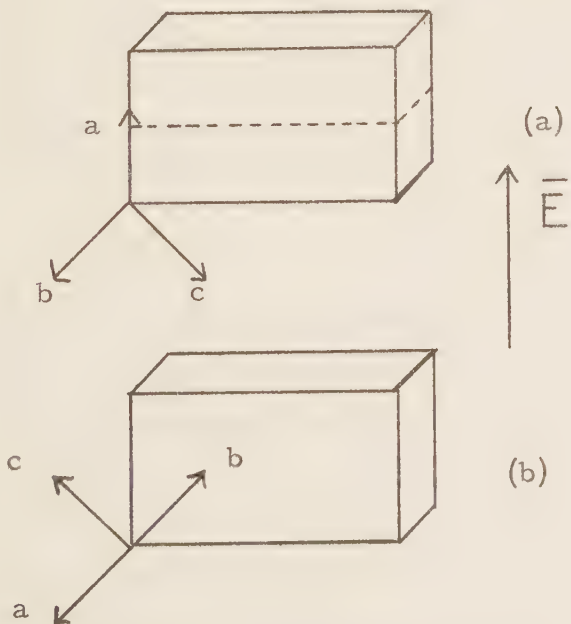


fig. 4 Taille des Echantillons

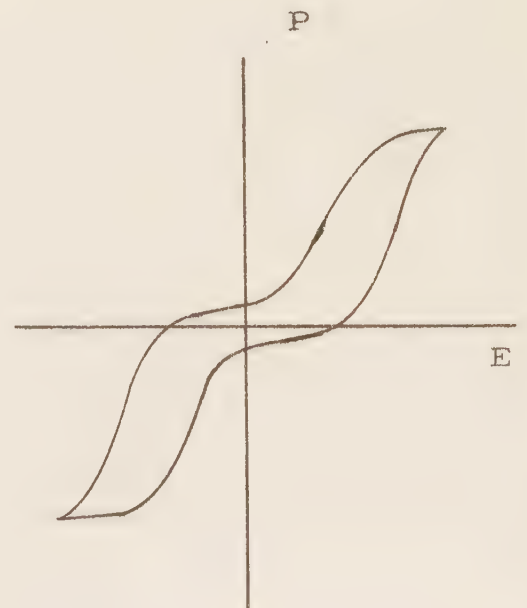


fig. 5 Cycle d'hystérésis
de ϵ'' induit

supérieur passe de 24 à 23°C. L'irradiation produit sur le cycle la même déformation qu'une contrainte mécanique. On peut empêcher la déformation du cycle en appliquant au cristal un champ électrique continu pendant la durée de l'irradiation. La constante diélectrique statique diminue et pour des doses d'irradiation suffisantes le cristal cesse d'être ferro électrique.

Les variations de température en certains points du réseau produisent des tensions: le cristal irradié perd ses qualités mécaniques et devient friable [16] .

Les électrons Compton agissent par ionisation : ils brisent certaines liaisons chimiques et créent des radicaux libres stables. Ces centres paramagnétiques, en petit nombre, peuvent être décelés par résonance électronique.

CHAPITRE II

LES INTERPRETATIONS DES PROPRIETES ELECTRIQUES DU SEL DE SEIGNETTE

A - VARIATION DE LA POLARISATION EN FONCTION DE LA FREQUENCE

Lorsqu'un diélectrique contient des éléments, électrons, atomes ou molécules, auxquels on peut associer un moment dipolaire, la polarisation et les pertes diélectriques varient avec la fréquence [18]. Lorsque le champ électrique est celui d'une onde lumineuse, seuls les électrons, dont l'inertie est faible, peuvent suivre ses variations. La polarisation correspondant à ces fréquences est la polarisation électronique P_e . Elle vaut d'après Lorentz:

$$P_e = \frac{M}{\rho} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$$

M étant la masse moléculaire, ρ la densité et $n = \sqrt{\epsilon}$ l'indice du diélectrique.

Dans le domaine de l'infra-rouge les atomes peuvent suivre les variations du champ électrique. Il en résulte une polarisation atomique P_a . Si n_r est l'indice de réfraction dans ce domaine la polarisation induite P_i est donnée par :

$$P_i = P_e + P_a = \frac{M}{\rho} \frac{n_r^2 - 1}{n_r^2 + 2}$$

Lorsque les variations du champ électrique sont suffisamment lentes (ondes Hertziennes) les dipôles permanents peuvent participer à la polarisation. Ils produisent la polarisation dipolaire ou d'orientation P_o . La polarisation totale vaut alors :

$$P = P_e + P_a + P_o = P_i + P_o$$

B - THEORIE DE DEBYE

Par un calcul analogue à celui de Langevin pour le paramagnétisme, Debye a montré que la polarisation statique dans un diélectrique contenant des éléments de moment dipolaire pouvant s'orienter dans toutes les directions, s'écrivait :

$$P = P_i + P_o = \frac{4}{3} \pi N \left(\alpha_o + \frac{\mu^2}{3kT} \right)$$
 où α_o est la polarisabilité due aux électrons et aux atomes.

Lorsque le champ électrique est alternatif de fréquence angulaire ω , les dipôles vibrent à la même fréquence. La polarisation vaut alors, d'après Debye

$$P(\omega) = \frac{4\pi N}{3} \left(\alpha_o + \frac{\mu^2}{3kT} \frac{1}{1 + j\omega\tau} \right)$$

Elle diffère de la polarisation statique par le facteur $\frac{1}{1 + j\omega\tau}$; τ mesure le temps mis par les molécules pour revenir à une distribution aléatoire lorsque le champ est supprimé brutalement. Debye a établi la relation simplifiée valable pour de nombreux liquides :

$$\tau = \frac{4 \pi \eta a^3}{kT}$$

où η est la viscosité du milieu, a le rayon moléculaire, T la température absolue. On peut étendre la théorie de Debye à tous les liquides et aux solides. Dans ce dernier cas la variation des moments dipolaires peut souvent être associée à des probabilités de passage de particules chargées au dessus d'une barrière de potentiel [19]. On retrouve alors la notion de temps de relaxation ; sa valeur n'est pas donnée par la formule de Debye mais on a :

$$\tau = \tau_o \exp (U/kT)$$

où U est la hauteur de la barrière de potentiel. En général τ augmente quand la température diminue.

La constante diélectrique correspondant à la polarisation induite P_i , dans le domaine visible, sera notée ϵ_∞ . La constante diélectrique statique est ϵ_0 . Entre ces 2 valeurs la constante diélectrique s'écrit d'après Debye sous forme complexe:

$$\epsilon = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} = \epsilon' - j\epsilon''$$

Pour le sel de Seignette nous avons des liaisons hydrogène, créant des doubles puits de potentiel. On admet que ces liaisons hydrogène sont responsables des propriétés ferro-électriques du cristal. Mais le sel de Seignette ne suit que très approximativement une loi de Debye simple.

C - LA REPRESENTATION DE COLE ET COLE

Si l'on représente la constante diélectrique ϵ donnée par l'équation de Debye dans un plan complexe, le lieu de ϵ lorsque ω varie est un cercle centré sur l'axe réel et passant par ϵ_∞ et ϵ_0 [20]. Cette représentation coïncide rarement avec l'expérience (fig. 3).

Le plus souvent le lieu de ϵ dans le plan complexe, lorsque ω varie, à une température donnée, est un cercle passant par ϵ_0 et ϵ_∞ , mais non centré sur l'axe réel. Si l'angle α entre l'axe réel et le diamètre passant par ϵ_∞ est écrit sous la forme $\alpha = h \frac{\pi}{2}$ (fig. 3b) la constante diélectrique s'écrit alors :

$$\epsilon = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau)^{1-h}} = \epsilon' - j\epsilon''$$

Les parties réelle et imaginaire de ϵ sont

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)(1 + (\omega\tau)^{1-h} \sin \frac{1}{2} h \pi)}{1 + 2(\omega\tau)^{1-h} \sin \frac{1}{2} h \pi + (\omega\tau)^{2(1-h)}}$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) (\omega \tau)^{1-h} \cos \frac{1}{2} h \pi}{1 + 2(\omega \tau)^{1-h} \sin \frac{1}{2} h \pi + (\omega \tau)^{2(1-h)}}$$

En faisant le rapport des 2 expressions on obtient le temps de relaxation :

$$(\omega \tau)^{1-h} = \frac{\operatorname{tg} V}{\cos \frac{1}{2} h \pi - \operatorname{tg} V \sin \frac{1}{2} h \pi} \quad \operatorname{tg} V = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon' - \varepsilon_\infty}$$

Lorsque $\alpha = \frac{1}{2} h \pi$ est nul cette expression se réduit à $\omega \tau = \operatorname{tg} V$. Le terme correctif h est purement empirique et sa valeur ne peut être obtenue que par l'expérience.

Le sel de Seignette obéit à une loi de Debye modifiée [7] [11] [12].

La partie réelle de la constante diélectrique diminue lorsque la fréquence augmente, comme nous l'avons vu précédemment. ε'' passe par un maximum à la fréquence $f_r = \frac{1}{2 \pi \tau_r}$ dite fréquence de relaxation, inverse de $2 \pi \tau_r$.

La fréquence de relaxation varie avec la température [11] [7]. Elle présente 2 minima de fréquence $f = 2 \text{ G Hz}$ aux points de Curie T_1 et T_2 .

La valeur du terme correctif h est 0,25 à 5°C. Elle tend vers 0 à mesure que l'on s'éloigne de la région ferroélectrique [7], au dessus du point de Curie supérieur, et il en est vraisemblablement de même aux basses températures.

D - LES THEORIES DE LA FERROELECTRICITE DU SEL DE SEIGNETTE

La première en date, celle de Mueller, est purement phénoménologique. Mueller donnait une expression globale de l'énergie, en faisant intervenir tous les paramètres aussi bien électriques que mécaniques. Il donne des expressions mathématiques valables, mais n'explique pas la ferroélectricité au point de vue moléculaire [8].

S'appuyant sur les résultats expérimentaux de Beevers et Hughes [1], Mason [10] a interprété la ferroélectricité du Sel de Seignette par l'hypothèse d'un pont hydrogène existant entre une molécule d'eau et un atome d'oxygène O_1 situé en bout de chaîne (fig. 1a).

La distance des 2 atomes d'oxygène, d'après Beevers et Hughes, est égale à $2,5 \text{ \AA}$ et la liaison fait un angle de 25° avec l'axe piézoélectrique. Entre les 2 atomes le potentiel présente 2 minima et selon Mason, la ferroélectricité est due au mouvement du proton le long de la liaison hydrogène.

Des études ultérieures de structure, effectuées par rayons X et par diffraction de neutrons [3] ont mis en évidence des erreurs dans la structure signalée en 1941. Les écarts les plus importants à la symétrie orthorhombique se produisent, en fonction de la température, pour les atomes H du groupement O_5 (fig. 1a) et le déplacement du proton peut atteindre $1 \text{ \AA}$ dans la direction piézoélectrique. D'autre part le groupement O_5 est rigide. Par conséquent, il n'y a pas de variation de longueur des distances inter-oxygène, comme le pensait Mason. Le modèle utilisé dans la théorie de Mason n'est donc pas valable; cependant cette théorie garde un grand intérêt car elle fournit une méthode de calcul des propriétés ferroélectriques. Pour cette raison nous allons l'exposer succinctement au paragraphe suivant.

Devonshire [21] [22] puis Mitsui [23] ont utilisé les nouvelles structures. Mitsui admet que $(OH)_5$ est un dipole tournant ayant 2 positions d'équilibre, situées dans deux puits de potentiel. Etant donnée la rigidité de $(OH)_5$ qui est un groupement hydroxyle de la molécule de Tartrate, Mitsui déduit le point de Curie inférieur de l'assymétrie du potentiel. Sauf sur ce point particulier les conclusions ne dépendent pas du fait que la liaison ferroélectrique soit $O_1 - (H_2O)_{10}$ ou $(OH)_5$.

D'autre part Mitsui n'a pas fait les approximations de Mason et Devonshire pour les coefficients β du champ local de

Lorentz $F = E + \beta P$. Aux deux positions d'équilibre du dipole $(OH)_5$, le long de l'axe a , correspondent 2 polarisations P_1 et P_2 avec des coefficients β et β' . Tous les dipôles du type 1 sont orientés dans la même direction à basse température et le nombre de dipôles du type 1 orientés dans l'autre sens croît avec la température. On montre que le cristal devient ferroélectrique dès que le coefficient $C = \frac{\beta' - \beta}{\beta' + \beta}$ est supérieur à 0,288. La méthode utilisée par Mitsui s'inspire de celle de Mueller pour l'expression de l'énergie.

E - LA THEORIE DE MASON

Selon Mason la ferroélectricité est due au mouvement d'un proton le long de la liaison hydrogène $(H_2O)_{10}-O_1$. Comme les 2 oxygènes n'ont pas le même environnement le potentiel ne sera pas symétrique. La courbe de potentiel présente 2 puits de profondeur différente séparés par un maximum de hauteur Δu (fig. 2a). La différence de potentiel entre les 2 puits est 2Δ . La séparation des minima de potentiel est δ . La probabilité par unité de temps pour qu'un noyau passe d'un puits dans l'autre est

$$\alpha = \Gamma e^{-\Delta' u / kT} \quad (1)$$

$\Delta' u$ est la hauteur du mur mesurée par rapport au fond du puits.

$\Gamma = \frac{kT}{h}$ est, d'après Eyring [10], une fréquence située dans l'infra-rouge. Si le proton se trouve à une distance $\frac{\delta}{2}$ du centre le moment dipolaire par molécule est $\mu = e \frac{\delta}{2}$. Ceci correspond à un moment

$$\mu = \frac{e\delta}{2} \cos 25^\circ \quad (2)$$

dans la direction de l'axe piézoélectrique.

Si N_1 et N_2 sont respectivement par unité de volume, les populations du niveau d'énergie le plus élevé et du niveau d'énergie le plus bas, et si α_{12} et α_{21} sont les probabilités par unité

de temps pour qu'un proton passe du niveau 1 au niveau 2 et inversement, la vitesse à laquelle la polarisation du niveau 1 varie est :

$$\frac{d P_d}{dt} = \left[N_1 \alpha_{12} - N_2 \alpha_{21} \right] \mu = \frac{N \mu}{4} \left[\alpha_{12} - \alpha_{21} \right] - \frac{P_d}{2} \left[\alpha_{12} + \alpha_{21} \right] \quad (3)$$

avec

$$\frac{N}{2} = N_1 + N_2 \quad \text{et} \quad P_1 = \left[-N_1 + N_2 \right] \mu$$

Les hauteurs des barrières de potentiel, vues d'un côté ou de l'autre du mur sont respectivement:

$$\Delta U - \Delta - \frac{1}{2} e F \qquad \Delta U + \Delta + \frac{1}{2} e F \quad (4)$$

où F est le champ local et e la charge électronique. Le champ local s'exprime en fonction de la polarisation P_1 due aux électrons et aux atomes et de la polarisation dipolaire P_d . Le champ local s'écrit:

$$F = E + \beta_1 P_1 + \beta_d P_d = E + \frac{4\pi}{3} P_1 + \beta P_d$$

Dans le cas de la polarisation électronique, où la distribution est aléatoire, β_1 est égal à $\frac{4\pi}{3}$. La polarisation dipolaire est directionnelle et l'effet d'écran des atomes d'oxygène voisins diminue le champ local: β est inférieure à $\frac{4\pi}{3}$. Mason admet que β ne dépend pas du sens de la transition. Si on introduit la polarisabilité par unité de volume χ due aux électrons et aux atomes, telle qu'on ait au zéro absolu $P_1 = \chi F$ on a :

$$F = \frac{E + \beta P_d}{1 - \frac{4\pi}{3} \chi} \quad (5)$$

La polarisation totale est :

$$P = P_1 + P_d = \frac{\epsilon_0 - 1}{4\pi} E + P_d \left[1 + \frac{\chi \beta}{1 - \frac{4\pi}{3} \chi} \right] \quad (6)$$

où ϵ_0 est la constante diélectrique au zéro absolu ($P_d = 0$)

$$\epsilon_0 = \frac{D}{E} = \frac{4 \pi P_1 + E}{E} = 1 + \frac{4 \pi \gamma}{1 - \frac{4 \pi}{3} \gamma}$$

La constante diélectrique, rapport du déplacement au champ appliqué, vaut alors :

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{4 \pi P_d}{E} \left[1 + \beta \frac{\epsilon_0 - 1}{4 \pi} \right] \quad (7)$$

En portant (5) dans (1) et en tenant compte de (4) on obtient α_{12} et α_{21} . En tenant compte de (2), on porte les valeurs obtenues dans (3); on obtient la polarisation dans un champ nul.

$$\frac{P_d}{N/u} = \frac{\frac{sh \frac{A P_d}{N/u}}{ch^2 \frac{\Delta}{kT}} + \frac{ch \frac{A P_d}{N/u}}{sh^2 \frac{A P_d}{N/u}}}{\text{avec } A = \frac{u^2 \beta N}{kT(1 - \frac{4 \pi}{3} \gamma)}} \quad (8)$$

Dans le cas où $\Delta = 0$ l'expression se réduit à :

$$\frac{P_d}{N/u} = th \frac{A P_d}{N/u} \quad (9)$$

Si A est supérieur à 1 l'équation admet des racines $\frac{P_d}{N/u}$ réelles: il existe une polarisation spontanée parallèle à l'axe piezoélectrique. Dans le cas d'un potentiel dissymétrique on observera une polarisation spontanée dès que le coefficient A' sera supérieur à l'unité.

$$A' = A \left(1 - th^2 \frac{\Delta}{kT} \right) \quad (10)$$

Le terme correctif $\frac{\Delta}{kT}$ a été choisi égal à $\frac{2}{3}$, au point de Curie supérieur. D'autre part Mason admet une augmentation de la distance des atomes d'oxygène, donc de δ , avec la température.

Sous l'action d'un champ électrique alternatif $E = E_0 e^{j\omega t}$, la polarisation devient $P_d = P_s + P_0 e^{j\omega t}$ où P_s est la polarisation spontanée.

On suppose E_0 suffisamment faible pour que P_0 soit petit devant P_s .

En faisant les simplifications qui en dérivent et en utilisant l'équation (3) on obtient les polarisations $P_{S1} + P_{O1} e^{j\omega t}$ et $P_{S2} + P_{O2} e^{j\omega t}$ relatives aux 2 orientations. En sommant on obtient la polarisation résultante totale $P_S + P_O e^{j\omega t}$

Dans le cas où $\Delta = 0$ on a :

$$\frac{P}{N\mu} = th \frac{A P_s}{N\mu} \quad (11)$$

$$P_O = \frac{\frac{A E_0}{\epsilon_0} \left[1 - \left(\frac{P_S}{N\mu} \right)^2 \right]}{1 - A \left[1 - \left(\frac{P_S}{N\mu} \right)^2 \right] + j\omega \frac{e^{\Delta U/kT}}{\Gamma_c h \frac{A P_s}{N\mu}}} \quad (12)$$

Pour le sel de Seignette, où Δ n'est pas nul, on remplace A par A' . La constante diélectrique s'obtient en portant l'expression obtenue pour P_O dans (7). Dans la zone paraélectrique la constante diélectrique, compte tenu du fait que P_S est nul, est donnée par l'expression suivante :

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{\frac{4\pi A'}{\beta} \left[1 + \beta \frac{\epsilon_0^{-1}}{4\pi} \right]}{1 - A' + j \frac{\omega e^{\Delta U/kT}}{\Gamma_c h \frac{\Delta}{kT}}} \quad (13)$$

A l'intérieur de la zone de Curie A' est toujours voisin de 1. En développant (11) on obtient :

$$\left(\frac{P_S}{N\mu} \right)^2 = \frac{3(A-1)}{A^3},$$

d'où la constante diélectrique :

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{\frac{4\pi}{\beta} A' \left[1 + \beta \frac{\epsilon_0^{-1}}{4\pi} \right]}{2(A'-1) + j \frac{\omega e^{\Delta U/kT}}{\Gamma c h \frac{\Delta}{kT}}} \quad (14)$$

On obtient [11] l'expression du temps de relaxation τ dans la région paraélectrique à partir de (13) :

$$\tau = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{\alpha} \frac{h}{kT} e^{\Delta U/kT} \left(c h \frac{\Delta}{kT} \right)^{-1}$$

avec $\alpha = \frac{4\pi}{\beta} \left[1 + \beta \left(\frac{\epsilon_0^{-1}}{4\pi} \right) \right] A'$

CHAPITRE III

LA MESURE DE LA CONSTANTE DIELECTRIQUE EN HYPERFREQUENCE

A - LA METHODE DU COURT-CIRCUIT

a) Principe de la mesure [24]

On place un échantillon de forme simple dans le guide d'onde. Les perturbations produites dans le circuit hyperfréquence nous permettent de déterminer l'impédance de l'échantillon et la constante de propagation de l'onde à l'intérieur de celui-ci et d'en déduire la constante diélectrique complexe.

Soit un guide d'onde, d'impédance caractéristique Z_{c1} , rempli d'un diélectrique 1 où la constante de propagation est $\gamma_1 = \alpha_1 + j\beta_1$. Il est terminé par un court-circuit métallique au contact duquel est placé l'échantillon 2 d'épaisseur d . L'impédance caractéristique de la portion de guide remplie par l'échantillon, dans lequel la constante de propagation est γ_2 , est Z_{c2} . Le milieu 1, qui dans notre cas est l'air, sera supposé sans perte : (fig. 6a)

$$\gamma_1 = j \beta_1 = j \frac{2\pi}{\lambda_{g1}}$$

Le guide fonctionne suivant le mode H_{01} ; la longueur d'onde λ_g dans le guide est reliée à la longueur d'onde λ dans l'espace libre par la relation :

$$\frac{1}{\lambda^2} = \frac{1}{\lambda_g^2} + \frac{1}{\lambda_c^2}$$

λ_c est la longueur d'onde maximale pouvant se propager dans le

guide (longueur d'onde de coupure); pour le mode considéré, elle est égale à deux fois la largeur a du guide quand le milieu de propagation est le vide.

Il existe dans le guide un état d'ondes stationnaires: le champ électrique présente des minima E_m et des maxima E_M , séparés par la distance $\frac{\lambda g_1}{4}$. Le taux d'onde stationnaire dans le milieu 1 est $s = \frac{E_M}{E_m}$. La distance du premier minimum de champ électrique à la face avant de l'échantillon, qui est le point $x = 0$, est x_0 (fig. 6b).

La mesure de x_0 et de s permet, grâce à l'abaque de Smith, de connaître rapidement l'impédance réduite $z(o)$ au point d'abscisse $x = 0$.

$$z(o) = \frac{Z(o)}{Z_{c1}} = \frac{\frac{E_m}{E_M} - j \operatorname{tg} \frac{2\pi x_0}{\lambda g_1}}{1 - j \operatorname{tg} \frac{2\pi x_0}{\lambda g_1}} = r + j x \quad (1)$$

L'impédance caractéristique dans un milieu où la constante de propagation est γ est donnée par :

$$Z_c = j \omega \frac{\mu_0}{\gamma} \quad (2)$$

On a donc :

$$\frac{Z_{c2}}{Z_{c1}} = \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \quad (3)$$

D'autre part l'impédance du court-circuit, vu à travers l'échantillon d'épaisseur d , de constante de propagation γ_2 est, en tenant compte de (3)

$$z(o) = \frac{Z(o)}{Z_{c1}} = \frac{Z_{c2}}{Z_{c1}} \tanh \gamma_2 d = \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \tanh \gamma_2 d. \quad (4)$$

En rapprochant (1) et (4) et en négligeant les pertes dans l'air ($\gamma_1 = j \frac{2\pi}{\lambda g_1}$) on obtient :

$$\frac{\tanh \gamma_2 d}{\gamma_2 d} = -j \frac{\lambda g_1}{2\pi d} \frac{Z(o)}{Z_{c1}} \quad (5)$$

Cette équation est résolue par l'utilisation d'abaques après avoir posé :

$$\begin{aligned} \vartheta_2 d &= T e^{j\gamma} \\ -j \frac{\lambda g_1}{2\pi d} \frac{Z(o)}{Z_{c1}} &= C e^{-j\xi} \end{aligned} \quad (6)$$

L'impédance mesurée est connue sous la forme $z = r + jx$.
On calcule C et

$$C = \frac{\lambda g}{2\pi d} (r^2 + x^2)^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

$$\xi = \text{Arc tg } \frac{r}{x}$$

Dans le cas d'une impédance capacitive qui se trouve sous la forme $z = r - jx$ ($x > 0$) on a intérêt à écrire :

$$= \pi - \text{Arc tg } \frac{r}{x} = \text{Arc tg } \frac{-r}{x}$$

En tenant compte des expressions (6), la formule 5 s'écrit :

$$\frac{t h T e^{j\gamma}}{T e^{j\gamma}} = C e^{-j\xi} \quad (8)$$

Connaissant C et ξ les abaques permettent de déterminer T et γ , module et argument de $\vartheta_2 d$.

La constante diélectrique complexe s'obtient à partir de $\vartheta_2 d$. On utilise la relation suivante :

$$\vartheta_2 + k^2 = k_c^2$$

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\epsilon} \quad k_c = \frac{2\pi}{\lambda_c}$$

Nous supposons que la permittivité ϵ_1 de l'air est égale à la permittivité ϵ_0 du vide. On obtient finalement la constante diélectrique $\frac{\epsilon}{\epsilon_0}$:

$$\frac{\epsilon'}{\epsilon_0} - j \frac{\epsilon''}{\epsilon_0} = \left(\frac{\lambda}{\lambda_c}\right)^2 - \left(\frac{\lambda}{2\pi d}\right)^2 (\gamma_{2d})^2 \quad (9)$$

soit

$$\frac{\epsilon'}{\epsilon_0} = \left(\frac{\lambda}{\lambda_c}\right)^2 - \left(\frac{\lambda}{2\pi d}\right)^2 T^2 \cos 2\gamma \quad (10)$$

$$\frac{\epsilon''}{\epsilon_0} = \left(\frac{\lambda}{2\pi d}\right)^2 T^2 \sin 2\gamma \quad (11)$$

b) Mesure du taux d'onde stationnaire.

Lorsque la puissance P_0 reçue par le cristal est inférieure à 10^{-5} watt, le courant débité est proportionnel à celle-ci (détection quadratique). Pour des puissances supérieures à 10^{-4} watt le courant débité est proportionnel à $\sqrt{P_0}$ (détection linéaire). Plus généralement si E est l'amplitude du champ électrique incident le courant fourni est proportionnel à E^α ; le coefficient α est fonction de E .

La détermination du taux d'onde stationnaire par la mesure directe du rapport $\frac{E_M}{E_m}$ n'est donc pas précise lorsque E_m et E_M sont très différents (taux d'onde stationnaire élevé). Nous avons utilisé une méthode de détection à puissance constante [24]. Si E_M et E_m sont les amplitudes extrêmes du champ électrique la puissance électrique en un point éloigné de $\frac{\Delta x}{2}$ d'un minimum est (fig. 6b) :

$$E^2 = E_M^2 \sin^2 \frac{\pi \Delta x}{\lambda g} + E_m^2 \cos^2 \frac{\pi \Delta x}{\lambda g}$$

soit

$$\frac{1}{s} = \frac{E_m}{E_M} = \frac{\sin \frac{\pi \Delta x}{\lambda g}}{\left(\frac{E}{E_m} - \cos^2 \frac{\pi \Delta x}{\lambda g}\right)^{1/2}}$$

Si au point $\frac{\Delta x}{2}$ la puissance détectée est le double de la puissance détectée au minimum nous pouvons écrire :

$$\frac{1}{s} = \frac{\sin \frac{\pi \Delta x}{\lambda_g}}{\left(2 - \cos^2 \frac{\pi \Delta x}{\lambda_g}\right)^{1/2}} \approx \frac{\pi \Delta x}{\lambda_g} \text{ si } \frac{\pi \Delta x}{\lambda_g} < 0,1$$

L'approximation est justifiée lorsque Δx est suffisamment petit devant λ_g . Sinon $\frac{1}{s}$ s'obtient en retranchant au terme correctif à $\frac{\pi \Delta x}{\lambda_g}$. Ce terme est donné par des tables [24]. Dès que $\frac{\pi \Delta x}{\lambda_g}$ atteint 0,5, le taux d'onde stationnaire peut être mesuré directement.

En pratique la détermination de Δx se fait de la façon suivante : on repère la déviation g du galvanomètre correspondant à un minimum x_1 . On réduit alors de 3 décibels la puissance, grâce à un atténuateur variable étalonné. On déplace ensuite la sonde du banc de mesure de part et d'autre de x_1 , jusqu'à retrouver sur le galvanomètre la déviation initiale g . Soient x'_1 et x''_1 les positions correspondantes de la sonde; on a

$$\Delta x = |x'_1 - x''_1|.$$

L'échantillon est l'équivalent d'une impédance placée en parallèle sur la ligne, qui représente elle-même une certaine impédance. Afin de ne tenir compte que de la contribution de l'échantillon il faut faire une correction.

Dans ce but on mesure Δx_2 , à une distance d du court-circuit, dans la ligne vide, et Δx_1 à une distance d' du court-circuit, dans la ligne contenant l'échantillon. Compte tenu de l'amortissement dû aux pertes dans les parois, la contribution de l'échantillon sera :

$$\Delta x = \Delta x_1 - \frac{d'}{d} \Delta x_2.$$

L'amortissement des parois est faible et d et d' sont voisins; on a pratiquement:

$$\frac{d'}{d} = 1 \quad \text{et} \quad \Delta x = \Delta x_1 - \Delta x_2$$

Le terme Δx_2 est de l'ordre de 0,30 mm.

c) Détermination de x_0

x_0 représente la distance de la face antérieure de l'échantillon au premier minimum de champ électrique dans la ligne. Pour mesurer x_0 nous procédons de la façon suivante : Nous déterminons la position N_a d'un minimum, la ligne étant court-circuitée en l'absence de l'échantillon. Lorsque l'échantillon est placé dans le guide nous nous déplaçons vers la charge et nous notons la position N_s du premier minimum rencontré (fig. 6b). On a dans ces conditions:

$$x_0 = k \frac{\lambda_g}{2} - d - N_a N_s .$$

Nous ajoutons à la quantité négative $-d - N_a N_s$ k demi-longueurs d'onde, de façon à avoir

$$0 < x_0 < \frac{\lambda_g}{2} .$$

L'impédance de l'échantillon s'obtient, sur l'abaque de Smith, en se déplaçant vers la charge de la quantité $\frac{x_0}{\lambda_g}$ à partir de la position de court-circuit.

d) Exemple de calcul . Précision .

Soit un échantillon de sel de Seignette d'épaisseur $d = 0,42 \text{ mm} \pm 0,01$. La longueur d'onde dans le guide est $\lambda_g = 10,12 \pm 0,02 \text{ mm}$; la longueur d'onde dans l'espace libre est $\lambda = 8,27 \text{ mm}$. La précision du banc de mesure est 0,01 mm. La température est $T = 20^\circ\text{C}$. La mesure est faite dans la direction piezoélectrique.

- Mesure du T.O.S.

$$\Delta x_2 = 0,23 \pm 0,02 \text{ mm}$$

$$\Delta x_1 = 0,80 \pm 0,02 \text{ mm}$$

d'où

$$\Delta x = 0,57 \pm 0,04 \text{ mm}$$

On obtient $\frac{1}{s} = \frac{\pi \Delta x}{\lambda g} - C = 0,177 - 0,0032 = 0,174$

Le coefficient C de correction est donné par une table [page 86 de [24]] . On peut estimer l'erreur sur $\frac{1}{s}$ à 1,5 %.

- Mesure de x_0

$$N_a = 15,36 \pm 0,01 \text{ mm}$$

$$N_s = 10,21 \pm 0,01 \text{ mm}$$

$$N_a N_s = 5,15 \pm 0,02 \text{ mm}$$

$$x_0 = k \frac{\lambda g}{2} - d - N_a N_s = k \frac{\lambda g}{2} - 5,57 = 4,55 \text{ mm} \pm 0,06$$

On prend $k = 2$ d'où $\frac{x_0}{\lambda g} = 0,450$

L'erreur sur $\frac{x_0}{\lambda g}$ est de l'ordre de 1,5 %

- Mesure de l'impédance réduite z .

Connaissant $\frac{x_0}{\lambda g} = 0,450$ et $\frac{1}{s} = 0,174$ l'abaque de Smith donne $z = r + j x$.

$$r = 0,195 \pm 0,005$$

$$x = + 0,31 \pm 0,01$$

Dans ces conditions l'erreur relative sur le module de z est inférieure à 3 %

$$\text{soit } \frac{\Delta |z|}{|z|} \leq 3 \%$$

- Détermination de ϑ_2 d .

Connaissant r et x nous calculons C et ξ par les formules (7)

$$C = 1,42 \quad \frac{1}{C} = 0,70$$

$$\text{tg } \xi = 0,63 \quad \xi = 32^\circ$$

avec les valeurs de $1/C$ et de ξ on détermine sur l'abaque [24] T et $\mathcal{T}$, module et argument de ϑ_2 d.

$$\text{On obtient } T = 1,24 \pm 0,05 \quad \mathcal{T} = 71^\circ$$

L'abaque ne donne pas les valeurs lorsque γ est inférieur à 70°C. En deça de cette valeur nous avons tracé l'abaque par extrapolation. En négligeant les erreurs sur les abaques, on peut admettre que l'erreur sur T est la somme des erreurs sur z (3 %), sur d (2 %), sur g (0,2 %), soit environ 5 %.

- On calcule $\cos 2 \gamma = -0,79$ $\sin 2 \gamma = +0,616$

En utilisant les formules (10) et (11) avec $\frac{\lambda}{2 \pi d} = 3,19$ et $\left(\frac{\lambda}{\lambda_c}\right)^2 = 0,34$ on a

$$\varepsilon' = 12,7 \pm 1,5$$

$$\varepsilon'' = 9,6 \pm 1,4$$

L'erreur sur ε' s'obtient à partir des erreurs sur T (5 %), sur d (2 %), sur λ (0,2 %)

soit $\frac{\Delta \varepsilon'}{\varepsilon'} = 14$ %. L'erreur sur ε'' est identique.

Ainsi malgré une bonne précision initiale, l'erreur relative sur ε est élevée. Ceci est dû au fait qu'il faut utiliser des échantillons minces, dans la direction ferroélectrique. Dans la direction non ferroélectrique, les pertes diélectriques sont moins élevées, d est plus grand: l'erreur sur ε' est alors de 4 %.

L'erreur sur l'épaisseur est systématique: si elle modifie la valeur de ε' elle n'a que peu d'influence sur la variation de ε' en fonction de la température, qui est le phénomène le plus intéressant. Une autre cause d'erreur expérimentale est l'instabilité du klystron en fréquence.

B - METHODE DE MESURE PAR L'ABSORPTION TOTALE

A titre de vérification nous avons utilisé la méthode par absorption totale. Dans la méthode du court-circuit l'onde réfléchie comprenait d'une part l'onde réfléchie sur la face antérieure de l'échantillon, et d'autre part l'onde réfléchie sur le court-

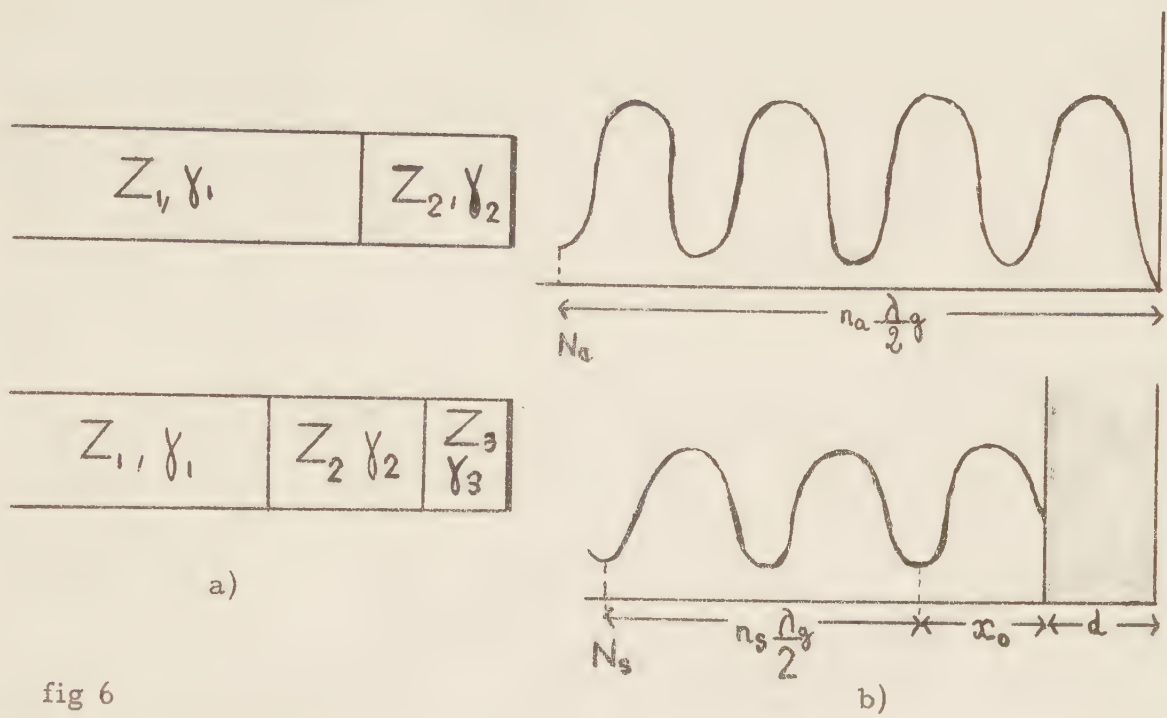
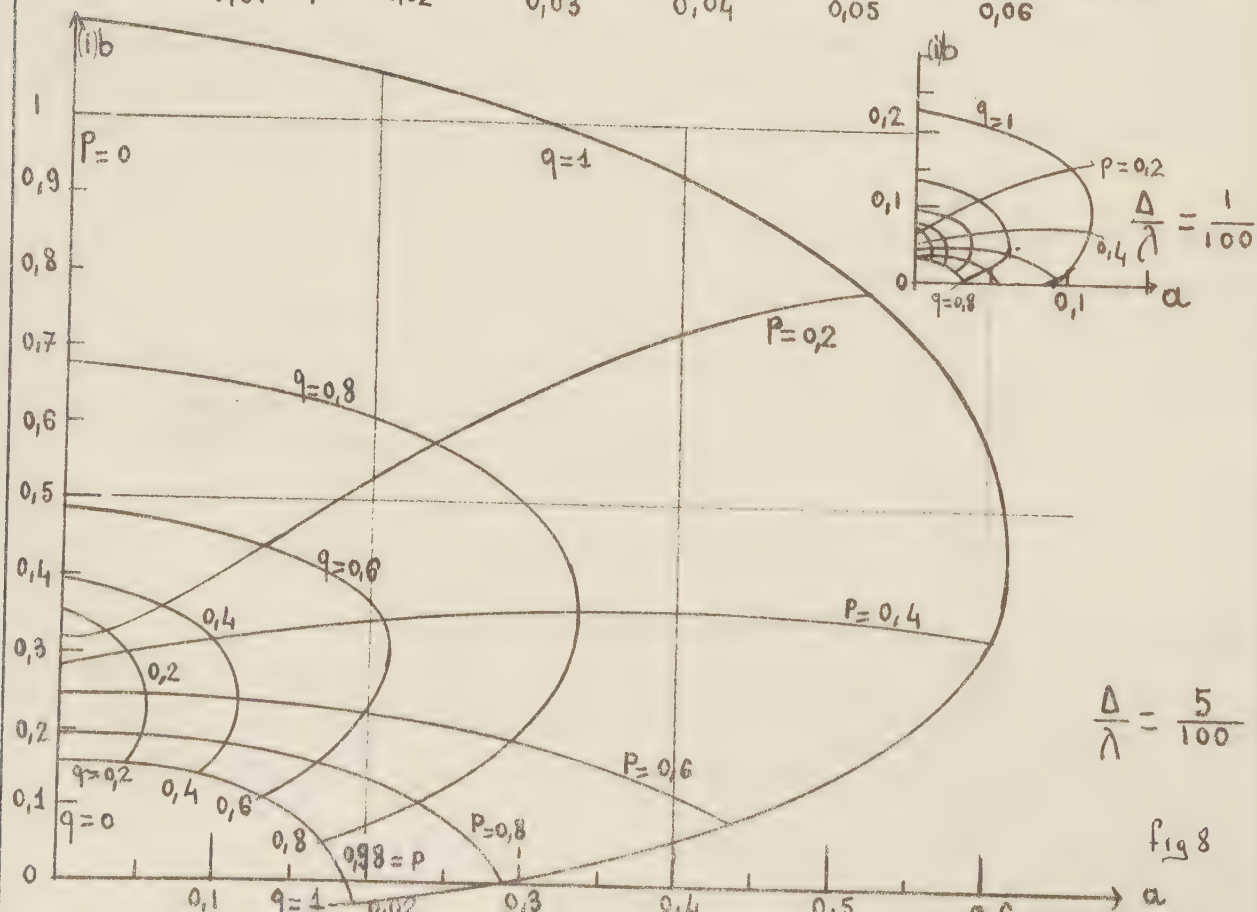
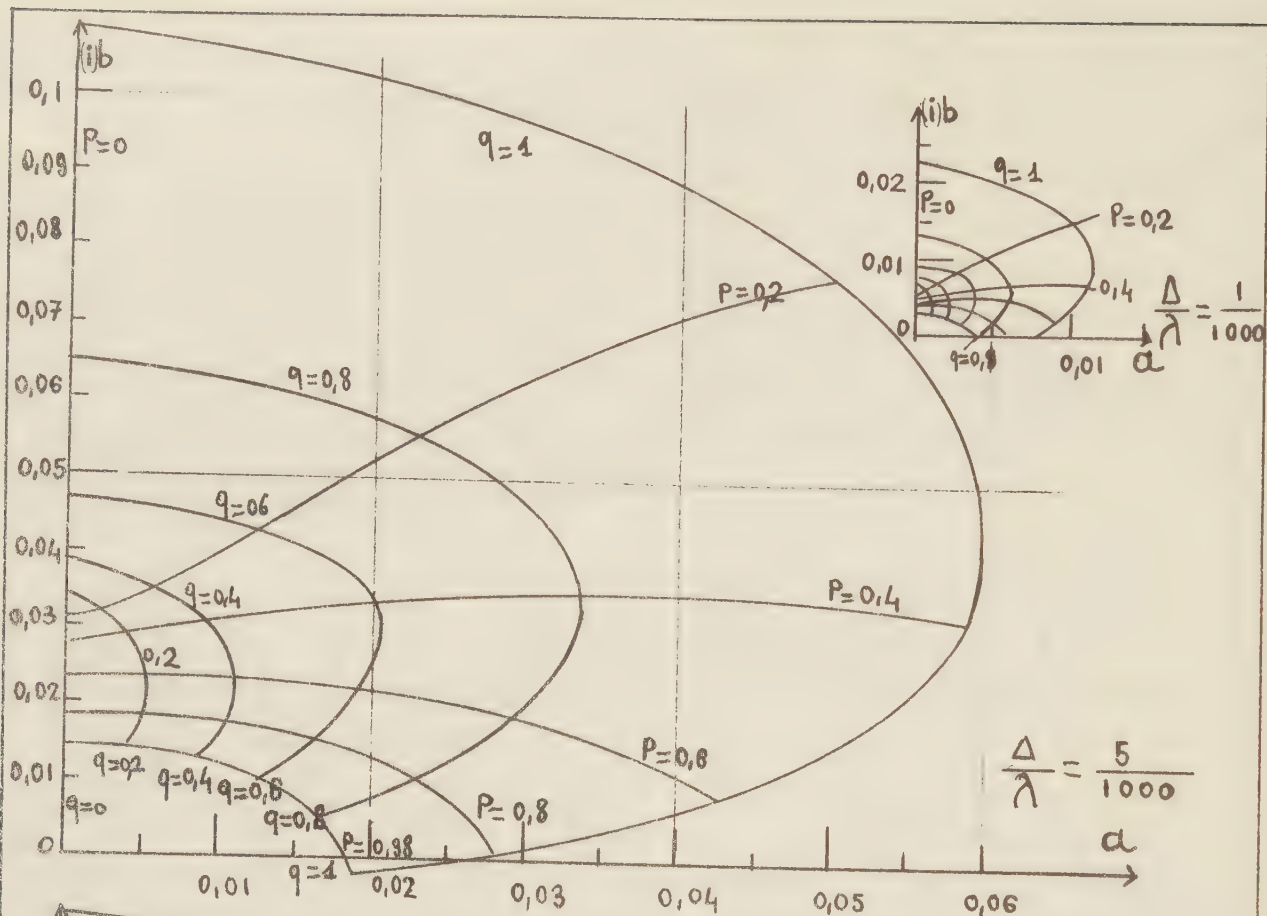


fig 7



circuit métallique et ayant traversé deux fois le cristal.

L'épaisseur de l'échantillon doit alors être suffisamment faible pour que l'amplitude de cette onde ne soit pas négligeable. Lorsque l'épaisseur est grande, toute l'onde qui pénètre dans le cristal est absorbée; la ligne d'impédance caractéristique Z_{c_1} est suivie d'une ligne contenant l'échantillon, d'impédance caractéristique Z_{c_2} , qui est alors adaptée (fig. 6a) [11] [12]

. La ligne d'impédance caractéristique Z_{c_1} est terminée par l'impédance Z_{c_2} .

Par la méthode précédente nous pouvons mesurer le T.O.S s et x_0 . Nous en déduisons le rapport des impédances caractéristiques $\frac{Z_{c_2}}{Z_{c_1}}$, soit par la formule

$$\frac{Z_{c_2}}{Z_{c_1}} = \frac{1/s - j \operatorname{tg} \frac{2\pi x_0}{\lambda_{g_1}}}{1 - j \frac{1}{s} \operatorname{tg} \frac{2\pi x_0}{\lambda_{g_1}}} = r + j x = C e^{j\varphi},$$

soit par l'abaque de Smith qui donne immédiatement r et x , connaissant $\frac{x_0}{\lambda_{g_1}}$ et $\frac{1}{s} = \frac{\pi \Delta x}{\lambda_{g_1}}$. Soient ϑ_1 et ϑ_2 les constantes de propagation dans les lignes 1 et 2.

En négligeant les pertes dans l'air on a : $\vartheta_1 = j \frac{2\pi}{\lambda_{g_1}}$.

$$\text{Or } \frac{Z_{c_2}}{Z_{c_1}} = \frac{\vartheta_1}{\vartheta_2} = j \frac{2\pi}{\lambda_{g_1} \vartheta_2} \text{ d'où } \vartheta_2 = j \frac{2\pi}{\lambda_{g_1}} \frac{Z_{c_1}}{Z_{c_2}} = j \frac{2\pi}{\lambda_{g_1}} \frac{1}{C} e^{-j\varphi}$$

On en déduit ϵ par la relation :

$$\frac{\epsilon'}{\epsilon_0} - j \frac{\epsilon''}{\epsilon_0} = \left(\frac{\lambda}{\lambda_c} \right)^2 - \left(\frac{\lambda}{2\pi} \vartheta_2 \right)^2$$

On a finalement :

$$\begin{aligned} \frac{\epsilon'}{\epsilon_0} &= \left(\frac{\lambda}{\lambda_c} \right)^2 + \left(\frac{\lambda}{\lambda_{g_1}} \right)^2 \frac{1}{C^2} \cos 2\varphi \\ \frac{\epsilon''}{\epsilon_0} &= \left(\frac{\lambda}{\lambda_{g_1}} \right)^2 \frac{1}{C^2} \sin 2\varphi \end{aligned}$$

avec $C = (r^2 + x^2)^{1/2}$ $\varphi = \text{Arc tg } \frac{x}{r}$

Cette méthode de mesure est peu précise. En effet les constantes diélectriques de l'air et du cristal sont très différentes et $\epsilon_2 \gg \epsilon_1$

Le coefficient de réflexion est

$$r_{12} = \frac{\frac{Z_{c2}}{Z_{c1}} - 1}{\frac{Z_{c2}}{Z_{c1}} + 1} \approx -1 \quad \text{car} \quad \frac{Z_{c2}}{Z_{c1}} = \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \ll 1$$

La face antérieure du milieu 2 se conduit pratiquement comme un court-circuit. L'impédance $\frac{Z_{c2}}{Z_{c1}}$ est selfique et son module est toujours faible: $|z|$ est de l'ordre de 0,10. Comme l'erreur dans la détermination de $|z|$ est de l'ordre de 0,02 en valeur absolue, l'erreur relative sur $\frac{Z_{c2}}{Z_{c1}}$ est élevée. Cette méthode n'est, en outre, pas sensible aux variations de l'impédance avec la température. Enfin la longueur du cristal (14 mm) crée une inhomogénéité de température qui peut empêcher de voir les variations aux points de Curie.

C - METHODE DE LA CAVITE RESONNANTE

Il existe un certain nombre de méthodes de mesure de constante diélectrique par cavité résonnante [24] [25]. Nous avons tenté de mesurer l'impédance $\frac{Z_{c2}}{Z_{c1}}$ d'une ligne remplie d'un cristal de grande longueur, comme précédemment, en utilisant une cavité résonnante [12] [26]. La cavité est fermée d'un côté par l'échantillon, suffisamment épais pour qu'il n'y ait pas de réflexion sur le court-circuit, et de l'autre par un court-circuit métallique, dont la position était repérable au 1/100 mm près. L'énergie pénètre par un trou de couplage de diamètre $d = 2$ mm placé sur la face la plus

large du guide (fig.7). Une sonde fixe permet de déterminer la position et l'amplitude des ondes stationnaires. Elle couple électriquement la cavité à un guide portant une charge adaptée et un cristal détecteur. Nous n'avons pu nous placer dans les conditions simplificatrices de [12], étant donnée la longueur d'onde ($\lambda_g = 10$ mm) et la méthode a été abandonnée.

D - INFLUENCE D'UNE LAME MINCE PLACÉE ENTRE L'ECHANTILLON ET LE COURT-CIRCUIT

Les calculs précédents (§ A) ont été conduits en supposant l'échantillon en contact parfait avec le court-circuit. Pratiquement ce n'est jamais le cas : nous avons donc étudié l'effet d'une lame diélectrique mince, d'épaisseur Δ , placée entre l'échantillon et le court-circuit.

Soit un guide dans lequel la longueur d'onde est λ_{g1} , avec une constante de propagation σ_1 ; il est rempli d'un échantillon d'épaisseur d , de caractéristiques (λ_{g2}, σ_2), suivi d'une lame d'épaisseur Δ de caractéristiques (λ_{g3}, σ_3). Le guide est terminé par un court-circuit métallique (fig. 6a).

L'impédance du court-circuit, vu à travers les milieux 2 et 3 s'écrit, en $x = 0$:

$$Z(0) = Z_{c2} \tanh(\psi + \sigma_2 d) \quad (1)$$

Dans le cas d'une épaisseur d nulle on a

$$Z(0) = Z_{c2} \tanh \psi = Z_{c3} \tanh \sigma_3 \Delta \quad (2)$$

D'où

$$\tanh \psi = \frac{Z_{c3}}{Z_{c2}} \tanh \sigma_3 \Delta \quad (3)$$

En posant (3) dans (1) et en développant on a :

$$Z(0) = Z_{c2} \frac{\tanh \psi + \tanh \sigma_2 d}{1 + \tanh \psi \cdot \tanh \sigma_2 d} = \frac{Z_{c3} \tanh \sigma_3 \Delta + Z_{c2} \tanh \sigma_2 d}{1 + \frac{Z_{c3}}{Z_{c2}} \tanh \sigma_3 \Delta \cdot \tanh \sigma_2 d}$$

L'erreur sur $Z(0)$ s'écrit alors :

$$Z_{(0)} - Z_{c2} \tanh \sigma_2 d = \frac{Z_{c3} \tanh \sigma_3 \Delta}{1 + \frac{Z_{c3}}{Z_{c2}} \tanh \sigma_3 \Delta \cdot \tanh \sigma_2 d} \frac{1}{ch^2 \sigma_2 d}.$$

$$\frac{Z_{(0)}}{Z_{c1}} = \frac{Z_{c2}}{Z_{c1}} \tanh \sigma_2 d + \frac{Z_{c3} \tanh \sigma_3 \Delta}{1 + \frac{Z_{c3}}{Z_{c2}} \tanh \sigma_3 \Delta \cdot \tanh \sigma_2 d} \frac{1}{ch^2 \sigma_2 d} \frac{1}{Z_{c1}} \quad (4)$$

Dans le cas où le milieu 3 est de l'air, avec $\Delta = 0,1$ mm et avec les données du paragraphe A(d) le terme $\frac{Z_{c3}}{Z_{c2}} \tanh \sigma_3 \Delta \cdot \tanh \sigma_2 d$ est inférieur en module à 0,2. Pour des épaisseurs Δ petites et pour des épaisseurs d différentes de $\frac{\lambda g_2^2}{4}$, (4) s'écrit :

$$\frac{Z_{(0)}}{Z_{c1}} = \frac{Z_{c2}}{Z_{c1}} \tanh \sigma_2 d + \frac{Z_{c3} \tanh \sigma_3 \Delta}{Z_{c1} \cdot ch^2 \sigma_2 d}. \quad (5)$$

Dans tous les cas le terme correctif représente l'erreur maximum.

En procédant comme au paragraphe Aa et en introduisant les quantités

$$\frac{Z_{c2}}{Z_{c1}} = \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \quad \text{et} \quad \frac{Z_{c3}}{Z_{c1}} = \frac{\sigma_1}{\sigma_3} \quad (5) \text{ s'écrit :}$$

$$\frac{\tanh \gamma_2 d}{\gamma_2 d} = -j \frac{\lambda_{g1}}{2\pi d} \frac{Z_{(0)}}{Z_{c1}} - \frac{1}{\gamma_3 d} \frac{\tanh \gamma_3 \Delta}{ch^2 \gamma_2 d} \quad (6)$$

Si le milieu 3 est sans pertes on a : $\sigma_3 = j \beta_3 = j \frac{2\pi}{\lambda_{g3}}$

$$\frac{\tanh \gamma_2 d}{\gamma_2 d} = -j \frac{\lambda_{g1}}{2\pi d} \left[\frac{Z_{(0)}}{Z_{c1}} - \frac{\lambda_{g3}}{\lambda_{g1}} \frac{\tanh \gamma_3 \Delta}{ch^2 \gamma_2 d} \right] \quad (7)$$

Cette expression se simplifie dans le cas où le milieu (3) est de l'air :

$$\gamma_3 = \gamma_1 = -j \frac{2\pi}{\lambda_{g1}} \quad (8)$$

$$\frac{\tanh \gamma_2 d}{\gamma_2 d} = -j \frac{\lambda_{g1}}{2\pi d} \left[\frac{Z_{(0)}}{Z_{c1}} - \frac{\tanh \gamma_1 \Delta}{ch^2 \gamma_2 d} \right]$$

L'importance du terme correctif est d'autant plus faible que la constante diélectrique du milieu 2 est grande et que Δ est petit.

Le terme $\frac{t h \gamma_2 \Delta}{c h^2 \gamma_2 d} = a + i b$ est complexe.

Nous avons établi les tables (fig.8) donnant les valeurs $a + i b$ pour différentes valeurs de $\epsilon_2 d = p + i q$ et pour les 4 valeurs suivantes de Δ : 0,001, 0,005, 0,01 et 0,05. Elles correspondent aux épaisseurs Δ de 0,01, 0,05, 0,1 et 0,5 mm respectivement pour une longueur d'onde $\lambda_g = 10$ mm. On a :

$$\frac{t h \gamma_2 d}{\gamma_2 d} = -j \frac{\lambda_{g1}}{2 \pi d} [(r-a) + j (x-b)]$$

Ce calcul montre que pour une épaisseur $\Delta = 0,01$ mm et pour l'échantillon du § (Ad) $a = 0,01$ et $b \approx 0$. L'erreur sur r due à la couche d'air est donc de l'ordre de 5 %. Cette erreur s'ajoute évidemment aux erreurs précédemment calculées.

CHAPITRE IV

LE MONTAGE EXPERIMENTAL

La figure 9 représente l'ensemble du montage.

A - L'APPAREILLAGE HYPERFREQUENCE

Il comprend les éléments suivants :

- L'oscillateur. La source est un klystron Philips PP4200Q fournissant une puissance maximale de 100 mW dans un domaine de fréquence s'étendant de 30 à 37 GHz. Les tensions d'alimentation du réflecteur (600 volts) et de la cavité (2250 volts) sont fournies par l'alimentation stabilisée PP 4485. La cavité oscillante du klystron est découplée de la charge par l'intermédiaire d'un atténuateur fixe PP 4130Q : l'absorption est de l'ordre de 5 db. L'antenne du klystron est adaptée par l'intermédiaire d'un piston mobile. Ces différents réglages, valables pour une fréquence, ne doivent pas être modifiés au cours de la série de mesures à moins de refaire un étalonnage à vide.

- L'ondemètre. La fréquence est mesurée par un ondemètre à réaction PP 4300Q. La précision absolue dans la mesure de la fréquence est de ± 30 MHz. On peut repérer une fréquence avec une précision de ± 2 MHz. L'erreur Δl qui en résulte sur la position d'un minimum, avec une longueur de ligne $l = 30$ cm est :

$\Delta l = \pm 0,02$ mm. L'ondemètre sert à ramener la fréquence du klystron à la valeur désirée avant chaque mesure. La longueur d'onde dans le guide λ_g peut être mesurée directement au banc de mesure: on en déduit la longueur d'onde λ dans l'espace libre connaissant λ_c , longueur d'onde de coupure ($\lambda_c = 14,22$ mm). (par.Aa, Chap.III).

- 1 : Alimentation - 2 : Klystron - 3 : Atténuateur -
 4 : Onde mètre - 5 : Atténuateur étalonné -
 6 : Banc de mesure - 7 : Cristal d'eur -
 8 : Galvanomètre - 9 : Transfo. de Chauffage -
 10 : Galva-thermo-couple - 11 : Echantillon -

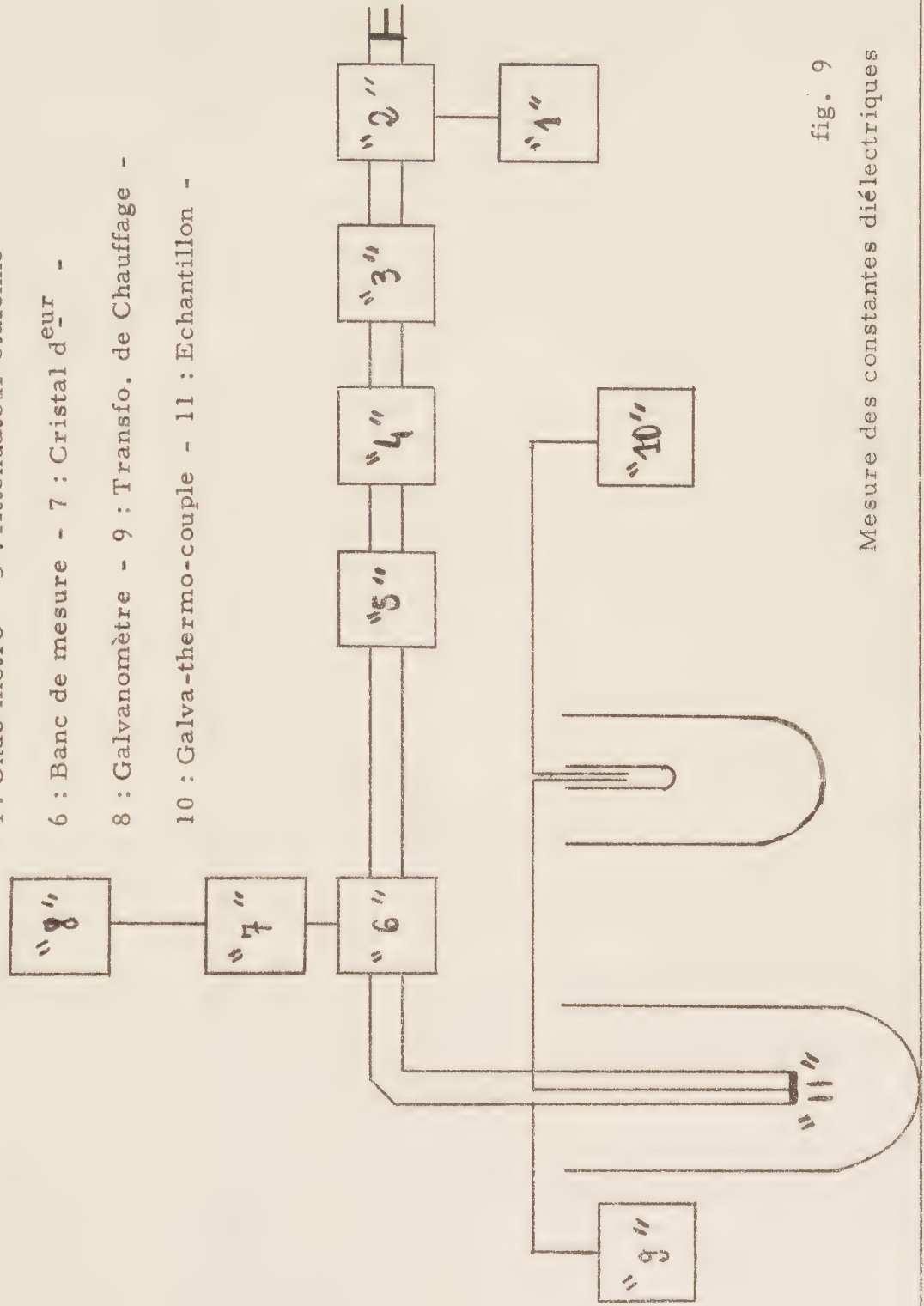
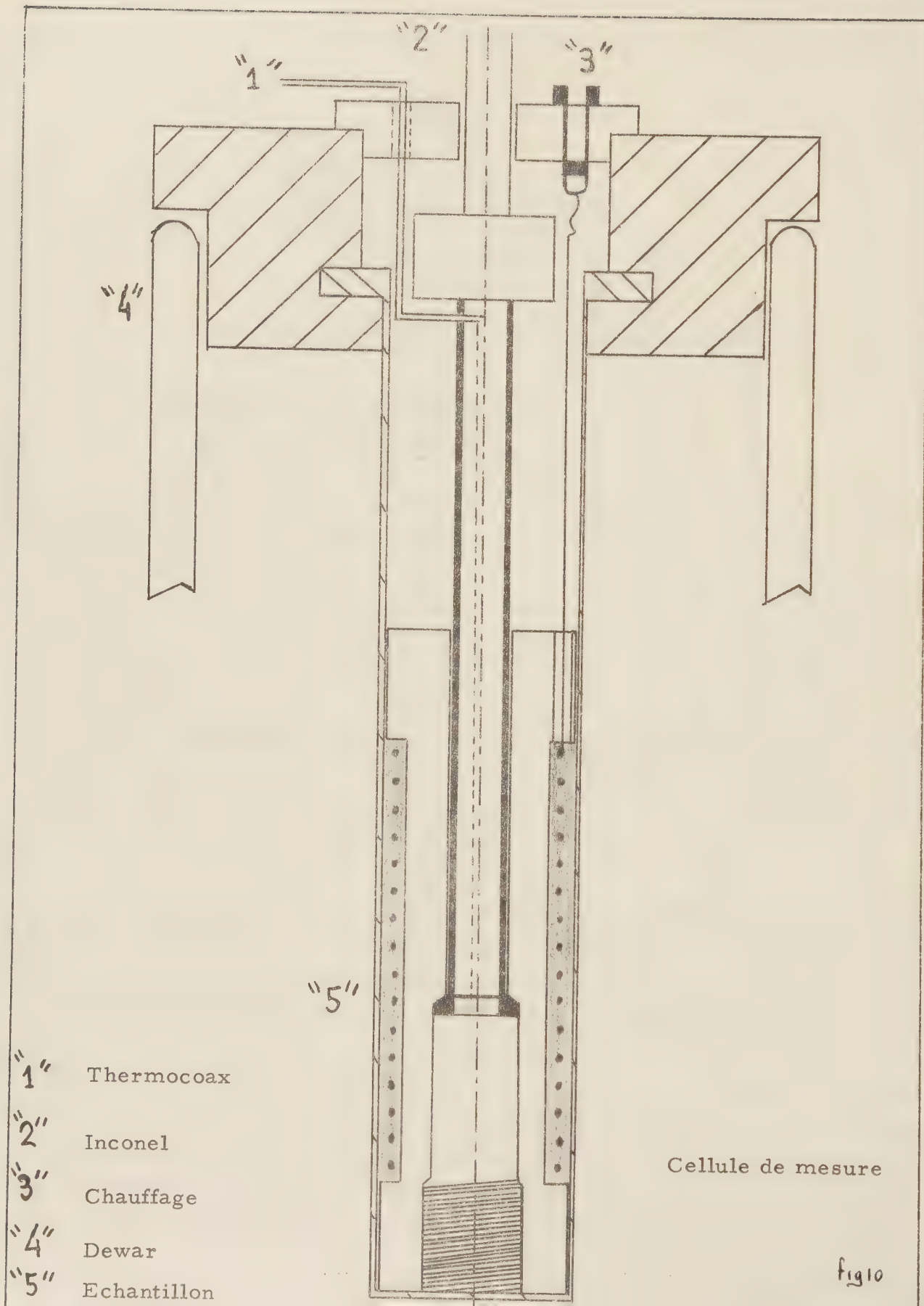


fig. 9

Mesure des constantes diélectriques



- L'atténuateur étalonné. Un atténuateur à ferrites croisées PP 4150 Q est utilisé dans la mesure du taux d'onde stationnaire (paragraphe Ab, chapitre III).

- Le banc de mesure. La position du minimum de champ électrique est repérée par l'intermédiaire d'une sonde mobile dans une ligne fendue. Nous avons d'abord utilisé le banc "Polytechnic Research and Development" dont la précision est de 0,02 mm. Nous avons ensuite utilisé le banc de mesure Philips PP 4382 Q qui donne une précision de 0,01 mm.

Comme nous l'avons vu la dérive du klystron en fréquence se marque par un déplacement du minimum de champ électrique. Pour diminuer ce déplacement nous avons réduit autant que possible la distance l qui sépare la sonde de l'échantillon, compte tenu du fait que, pour la variation thermique, le guide doit plonger dans un vase Dewar.

B - LA CELLULE DE MESURE

L'échantillon est placé dans un guide d'onde de cuivre, argenté intérieurement, dont les dimensions intérieures sont respectivement $a = 7,11$ mm et $b = 3,56$ mm. Ce guide, long de 15 cm, est entouré d'un manchon de cuivre de 12 cm de hauteur et de 34 mm de diamètre (fig. 10). Le manchon est solidaire du guide mais peut coulisser librement de façon à permettre l'introduction de l'échantillon. Le court-circuit terminal est réalisé par un tampon fileté, qui bloque le guide lorsqu'il est vissé sur le manchon de cuivre.

Une gorge, de 4 mm de profondeur et de 80 mm de longueur a été creusée sur le manchon. On y a bobiné une résistance chauffante, d'environ 50 ohms, qui fournit une puissance de 50 Watts. Le fil est bobiné sur une feuille de mica. Cette résistance est isolée de la source froide, du point de vue thermique, par une couche de ficelle d'amiante. Elle sert à fixer la température à la valeur

voulue. La résistance est reliée à 2 fils de cuivre qui débouchent du manchon par 2 passages en verre et sont reliés à 2 fiches fixées sur une pièce de plexiglas.

Entre la cellule et le banc de mesure nous avons intercalé une portion de guide en inconel, alliage mauvais conducteur de la chaleur : il en résulte une réduction du gradient thermique dans la cellule de mesure.

Le manchon coulisse dans un tube de cuivre plongé dans un réfrigérant qui est soit l'eau, soit l'air liquide. Le tube est fixé à un cylindre de bois aggloméré qui ferme le Dewar. Le tube de cuivre est fermé par un bouchon de plexiglas, traversé par les fils d'arrivée de courant, par le guide, par le thermocouple.

La température est mesurée par un thermo couple (thermo-coax chromel-alumel) fixé à demeure aussi près que possible de l'échantillon. Les extrémités du thermocouple plongent dans deux godets de mercure, placés dans la glace pilée. Le thermocouple débite sur un galvanomètre en série avec une résistance de grande valeur (200 k Ω).

On peut estimer que la température mesurée est bien celle du cristal. Nous avons vérifié, en plaçant un thermocouple à l'intérieur d'un échantillon de plexiglas, corps particulièrement mauvais conducteur de la chaleur, l'égalité des deux températures après une attente de cinq minutes. Au cours de la variation thermique nous avons laissé un délai de 15 minutes entre chaque mesure, afin que l'équilibre s'établisse. Lorsque nous avons utilisé la méthode d'absorption totale (paragraphe B, chapitre III) la taille du cristal était grande ($d = 14$ mm). Nous avons alors attendu une demi-heure entre chaque mesure.

C - LES ECHANTILLONS

Nous disposons de plaquettes monocristallines de Sel de Seignette de plusieurs centimètres-carré de surface et de deux millimètres d'épaisseur. L'axe piézo-électrique a est perpendiculaire à la surface de la lame et les axes b et c sont dans le plan de la lame (coupe à 45°). Les figures de corrosion permettent de repérer l'axe c [8]. En humidifiant la surface polie d'une lame taillée perpendiculairement à l'axe a , on voit apparaître des stries parallèles à l'axe c . Ces stries sont dues à la dissolution préférentielle du cristal dans cette direction.

Lorsque le champ électrique est perpendiculaire à l'axe ferroélectrique l'absorption est faible et nous pouvons prendre des échantillons d'épaisseur importante. La précision la meilleure, par la méthode du court-circuit, s'obtient lorsque l'épaisseur d de l'échantillon est égale à un multiple du quart de la longueur d'onde dans l'échantillon λ_{g_2} . Cette épaisseur optimum est de 0,8 mm. Les épaisseurs utilisées varient de 0,7 à 2 mm. Le champ électrique est parallèle à la bissectrice des axes b et c . (fig. 4b).

Lorsque le champ électrique est parallèle à l'axe ferroélectrique les pertes diélectriques sont particulièrement élevées. L'affaiblissement est donné par la relation approchée [24]

$$8,686 \alpha = \frac{17,37 \pi}{\lambda_0} \sqrt{\frac{\epsilon'}{\epsilon_0 \mu_0}} \sqrt{\frac{1 + \tan^2 \delta}{2} - 1}, \text{ en db par m.}$$

Dans cette direction $\tan \delta$ est voisin de 1 et ϵ' voisin de 10, au voisinage de 0°C . L'atténuation est alors de 10 décibels par mm. On ne peut donc utiliser un échantillon d'épaisseur $d = \frac{\lambda_{g_2}}{4}$: la majeure partie de l'onde électro-magnétique y pénétrant serait absorbée et le court-circuit ne jouerait plus aucun rôle. La méthode du court-circuit est basée sur le fait qu'une partie de l'onde incidente, après avoir traversé le diélectrique et s'être réfléchi sur

le court-circuit, se compose dans le guide avec l'onde réfléchie sur la face antérieure de l'échantillon. Dans les mesures, suivant la direction piézoélectrique nous avons utilisé des échantillons plats de 3,5 mm de large et de 7,10 mm de long. L'épaisseur varie de 0,3 à 0,6 mm (fig. 4a). Les échantillons ont été découpés avec un fil de lin humide. Pour obtenir une épaisseur de 3,5 mm nous avons collé deux plaquettes l'une sur l'autre, avec du sel de Seignette liquéfié.

Les plaquettes sont mises aux dimensions voulues par usure sur du papier émeri très fin. Le cristal est ensuite passé sur du papier humide: il devient alors lisse et transparent.

L'épaisseur est mesurée au microscope à 2 microns près. En fait la surface n'est pas parfaitement lisse et les deux faces ne sont pas parfaitement parallèles.

L'échantillon repose à plat sur le tampon fileté en cuivre, qui sert de court-circuit (fig. 10). Pour éviter les mauvais contacts entre la face postérieure de l'échantillon et le court-circuit, une feuille d'or est collée sur le cristal par le souffle et sert de court-circuit. L'effet d'une lame d'air derrière l'échantillon est ainsi éliminé.

CHAPITRE V

RESULTATS EXPERIMENTAUX

A - VARIATION THERMIQUE DE LA CONSTANTE DIELECTRIQUE DANS LA DIRECTION NON FERROELECTRIQUE

La figure 11 représente la variation en fonction de la température de la constante diélectrique $\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$ d'un échantillon de S.de S. d'épaisseur $d = 0,78$ mm, à une fréquence $f = 37$ GHz, dans la direction non ferroélectrique. Le champ électrique est perpendiculaire à l'axe a et à 45° des axes b et c .

Les pertes diélectriques, dans cette direction étant faibles, il est possible d'utiliser des échantillons relativement épais ($d = 2$ mm). La précision est alors voisine de 5 % pour ϵ' , de 10 % pour ϵ'' .

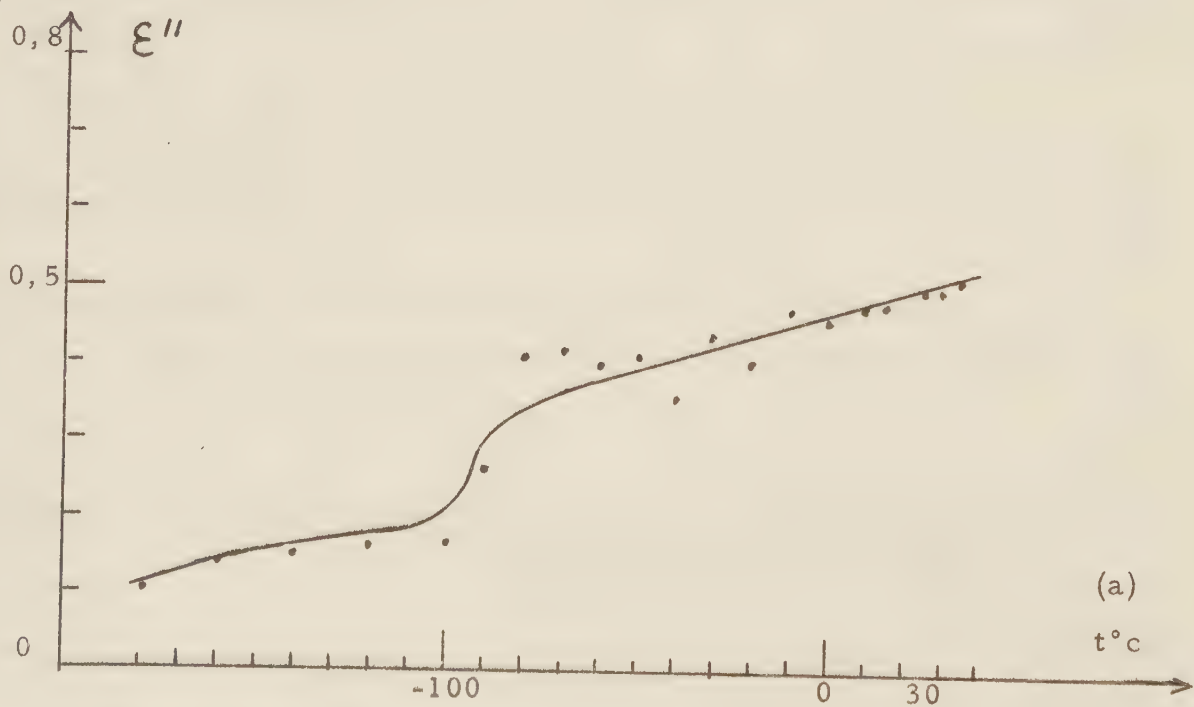
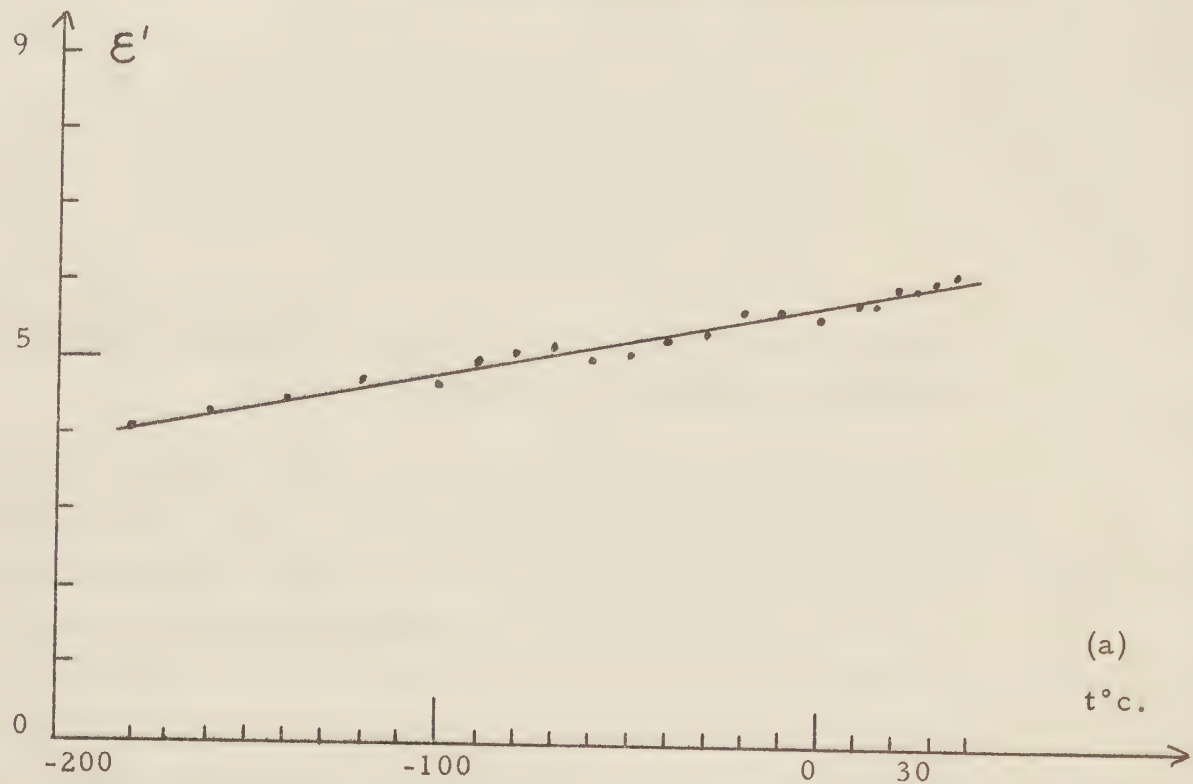
La partie réelle ϵ' passe de 4,1 à 6,1 lorsque la température varie de -190°C à $+35^\circ\text{C}$. La partie imaginaire ϵ'' reste relativement faible: elle croît de 0,1 à 0,52 dans le même domaine de température.

La variation de ϵ' est pratiquement linéaire et l'on peut définir un coefficient de température qui est égal à $+0,0095/^\circ\text{C}$.

B - VARIATION THERMIQUE DE LA CONSTANTE DIELECTRIQUE DANS LA DIRECTION FERROELECTRIQUE

La constante diélectrique de l'eau est voisine de 30 à

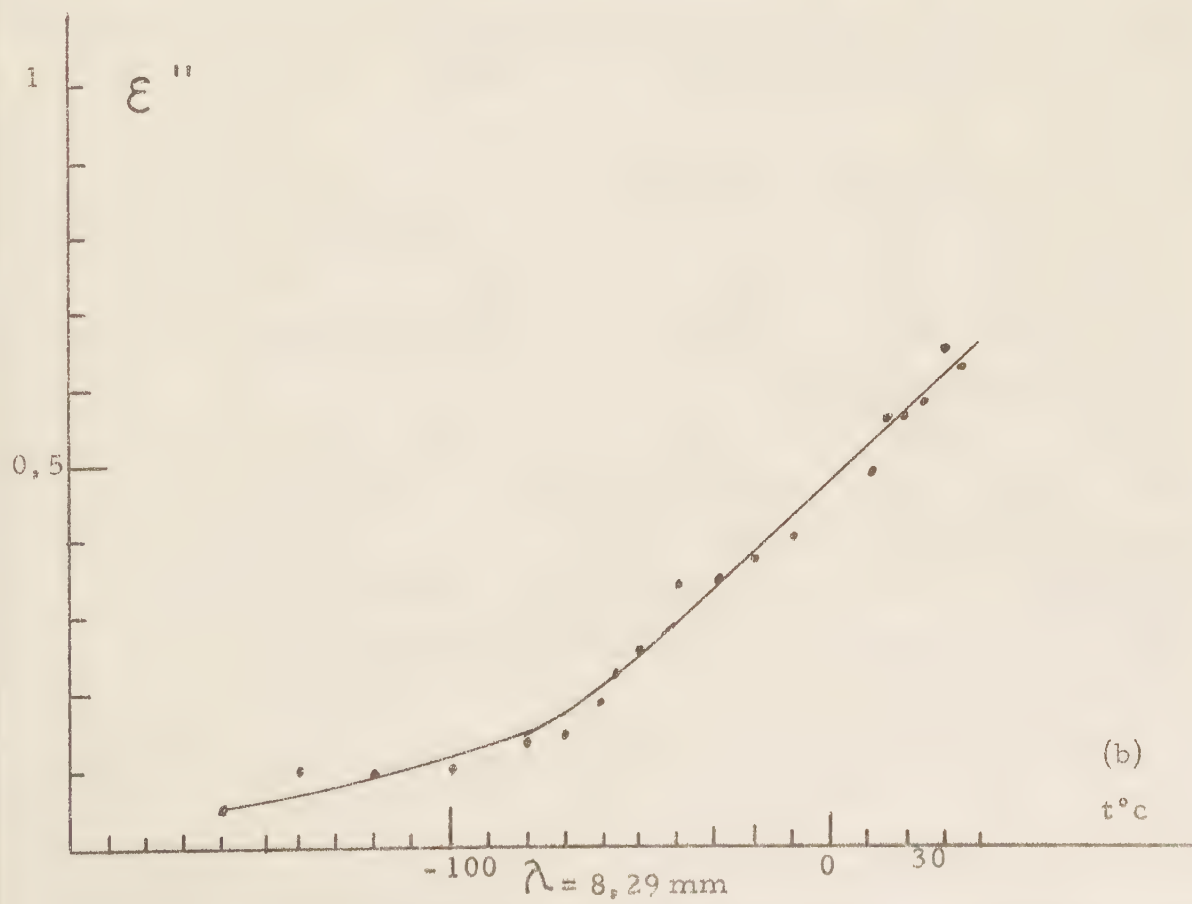
Constante diélectrique du Sel de Seignette



Direction non ferroélectrique
 $E \perp a$, à 45° de b et c

Irradiation: 2,4 mg

$d = 0,78 \text{ mm}$
 $\lambda = 8,29 \text{ mm}$



(Direction non-ferroélectrique)

Irradiation: 2,4 MRg

37 GHz, donc bien supérieure à la constante diélectrique du sel de Seignette. La C.D. ϵ' a varié de 7 à 12 suivant que l'échantillon a été conservé en atmosphère sèche ou non. Ceci semble dû à l'eau déposée sur la surface du cristal.

L'amplitude du champ électrique de mesure modifie également les résultats: lorsque le champ est intense (> 5 V/cm) ϵ' a tendance à augmenter, tandis que ϵ'' doit décroître si, comme l'admet Le Montagner [27], les pertes diélectriques sont produites en partie par l'hystérésis diélectrique.

Quelle que soit l'influence de ces perturbations sur la valeur absolue de la constante diélectrique, elles ne modifient pas la forme de la courbe représentant la variation de ϵ' en fonction de la température.

La figure 13 représente la variation de la

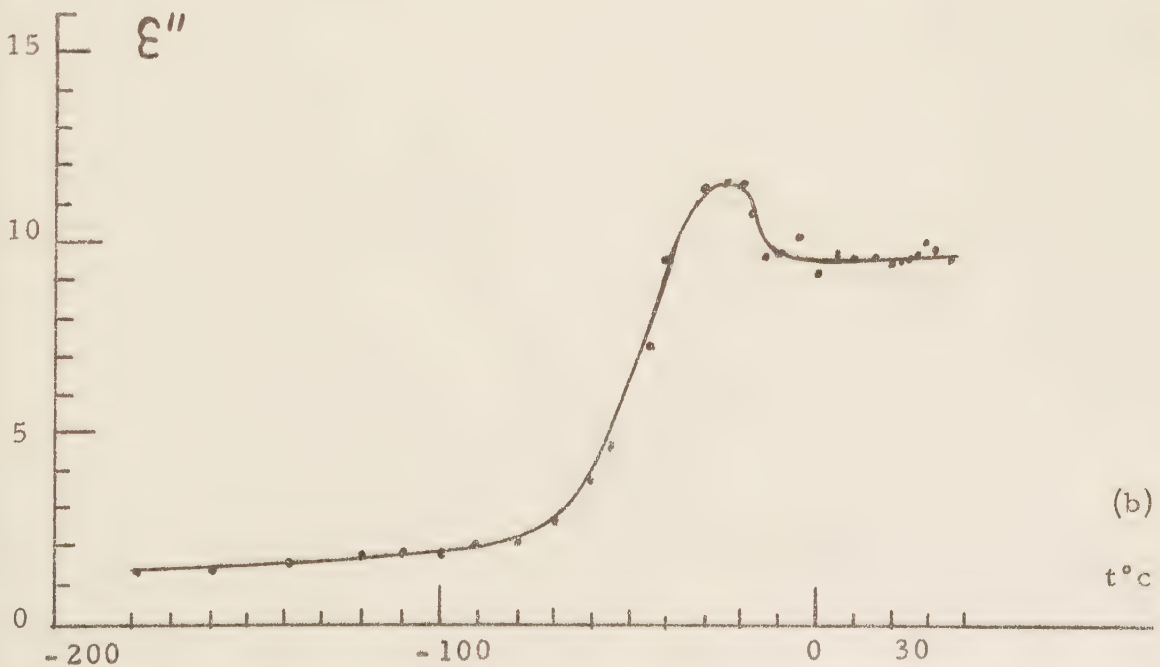
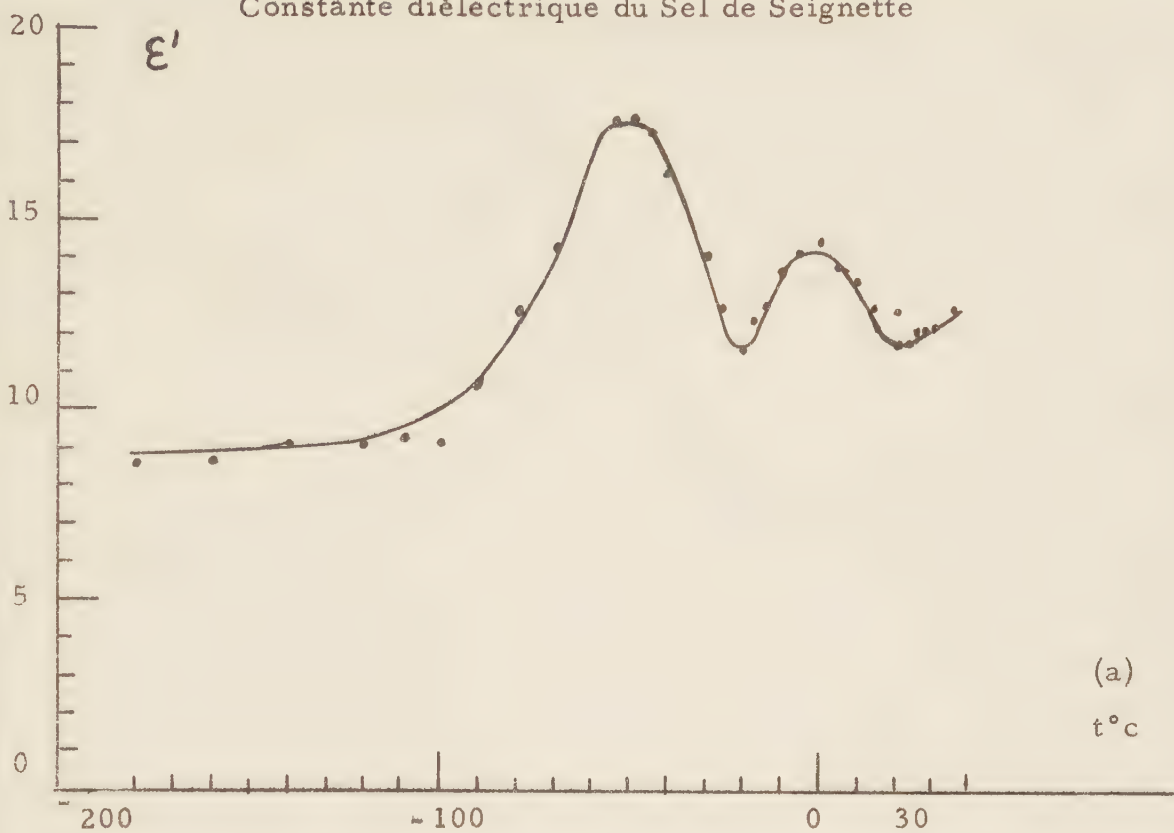
$$\text{C.D. } \epsilon a = \epsilon' a - j \epsilon'' a$$

en fonction de la température à 37 GHz, dans la direction ferroélectrique, pour un échantillon d'épaisseur $d = 0,41$ mm.

On voit que la partie réelle $\epsilon' a$ de la C.D. est voisine de 10 dans la zone ferroélectrique, avec deux minima aux points de Curie ($T_1 = -18^\circ\text{C}$ et $T_2 = 24^\circ\text{C}$). La variation est de l'ordre de 10 %. $\epsilon'' a$ a une valeur qui est aussi de l'ordre de 10 et présente deux maxima assez peu marqués aux points de Curie, avec une variation voisine de 5 %.

Vers -50°C nous avons constaté une variation importante de $\epsilon' a$ et $\epsilon'' a$. Lorsque la température décroît, $\epsilon' a$ passe d'abord par un maximum de l'ordre de 17 à -50°C , puis décroît jusqu'à 9 environ, à -180°C (fig. 13a). $\epsilon'' a$ décroît brusquement à partir de -50°C . Il passe de 10 à 2 dans un intervalle de 20°C , et sa valeur tend vers 1.

Constante diélectrique du Sel de Seignette



Direction ferro électrique Ella

$d = 0,4 \text{ mm}$
 $\lambda = 8,29 \text{ mm}$

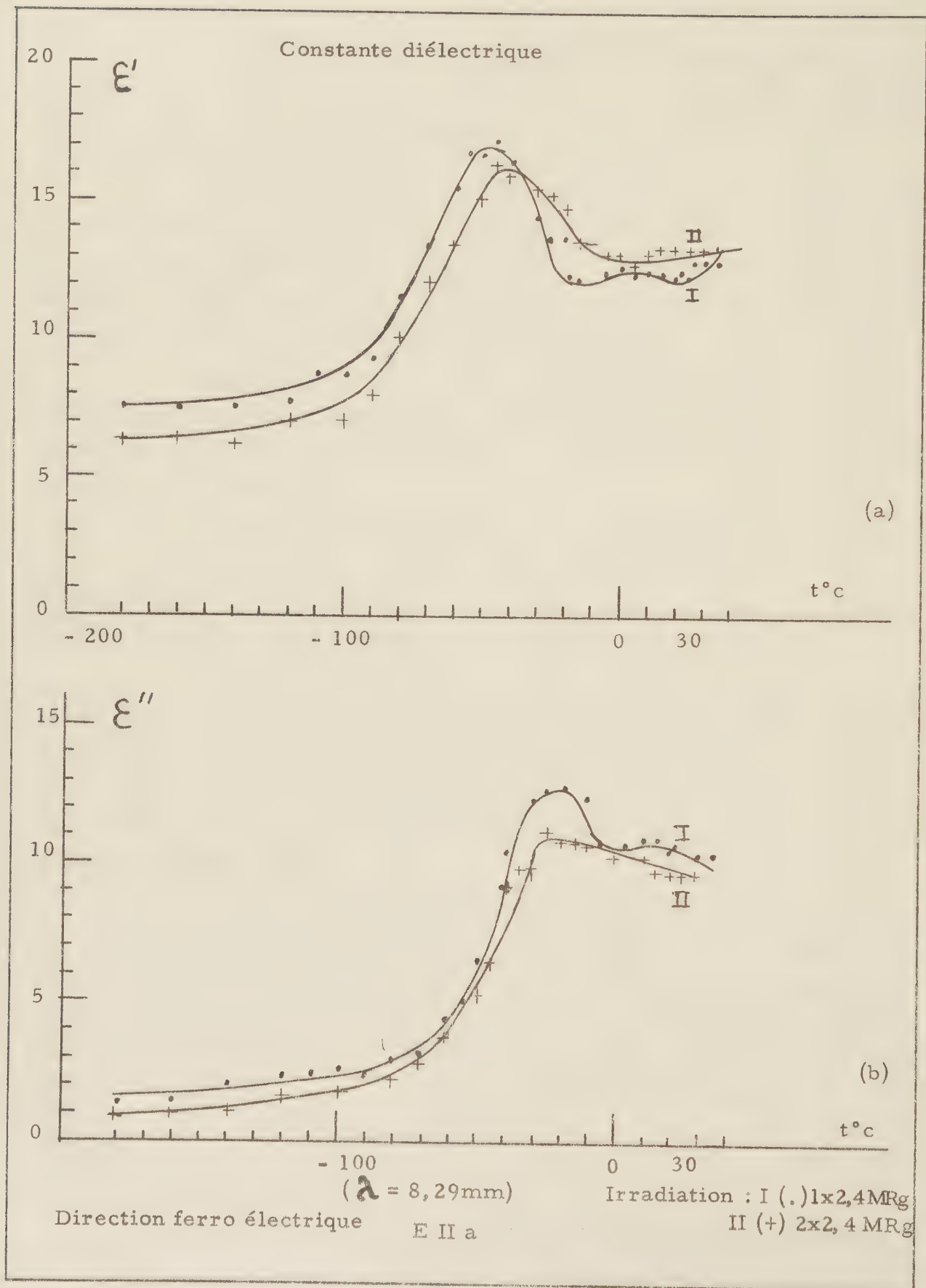
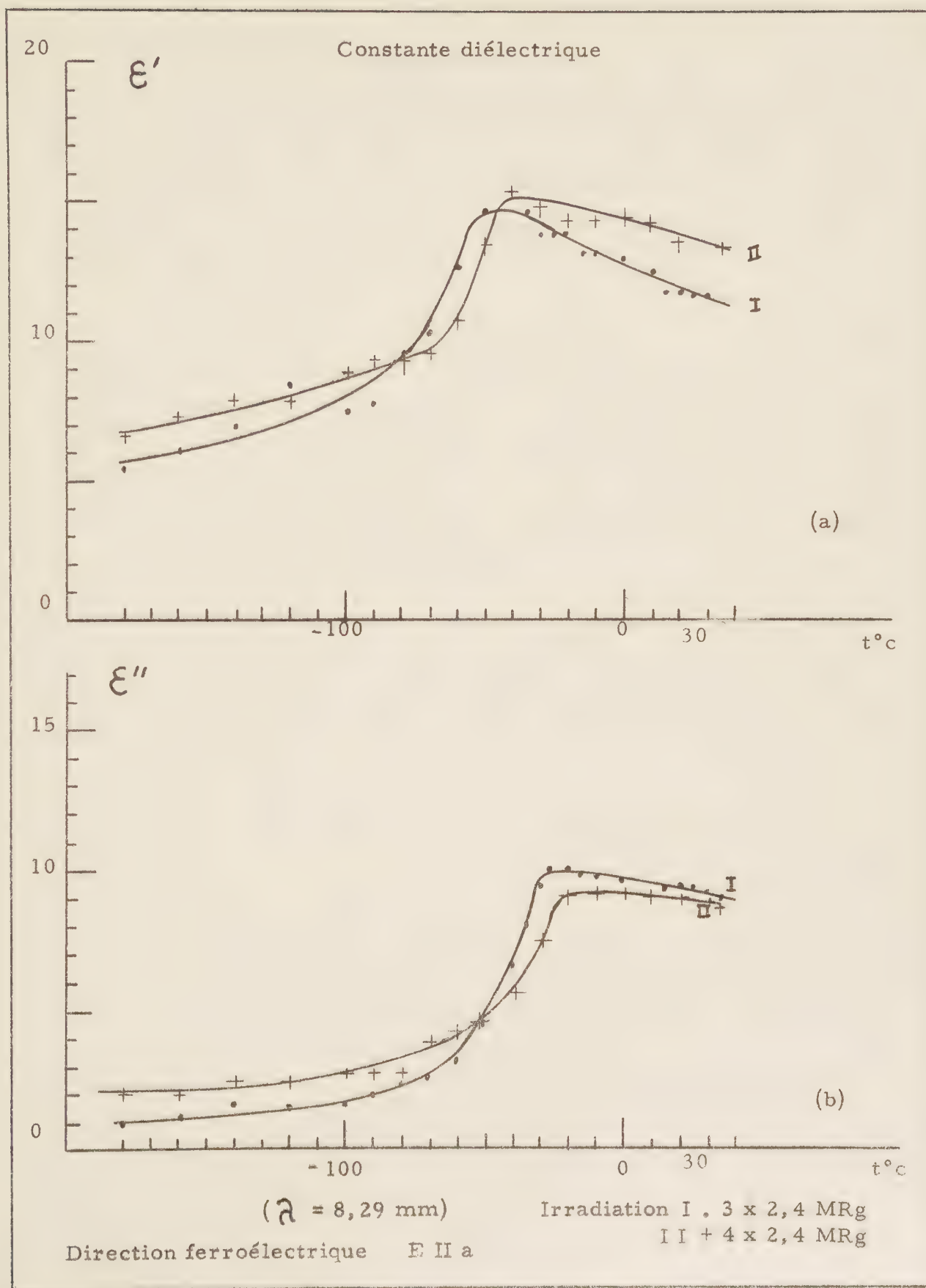
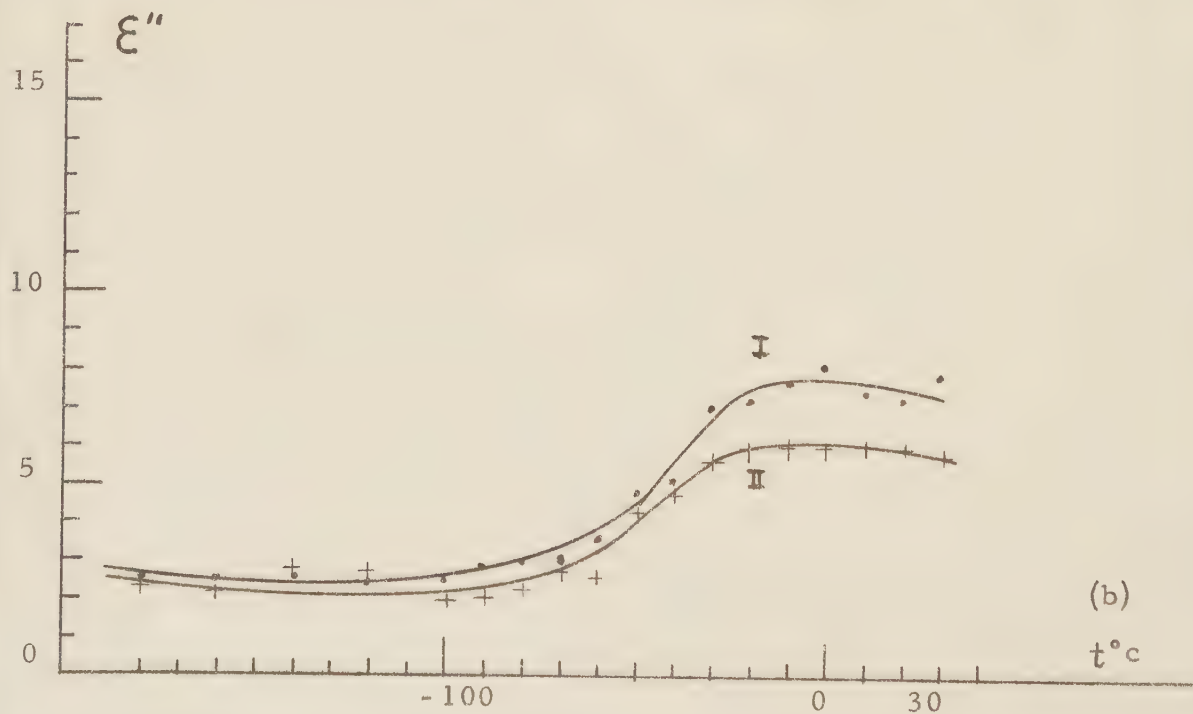
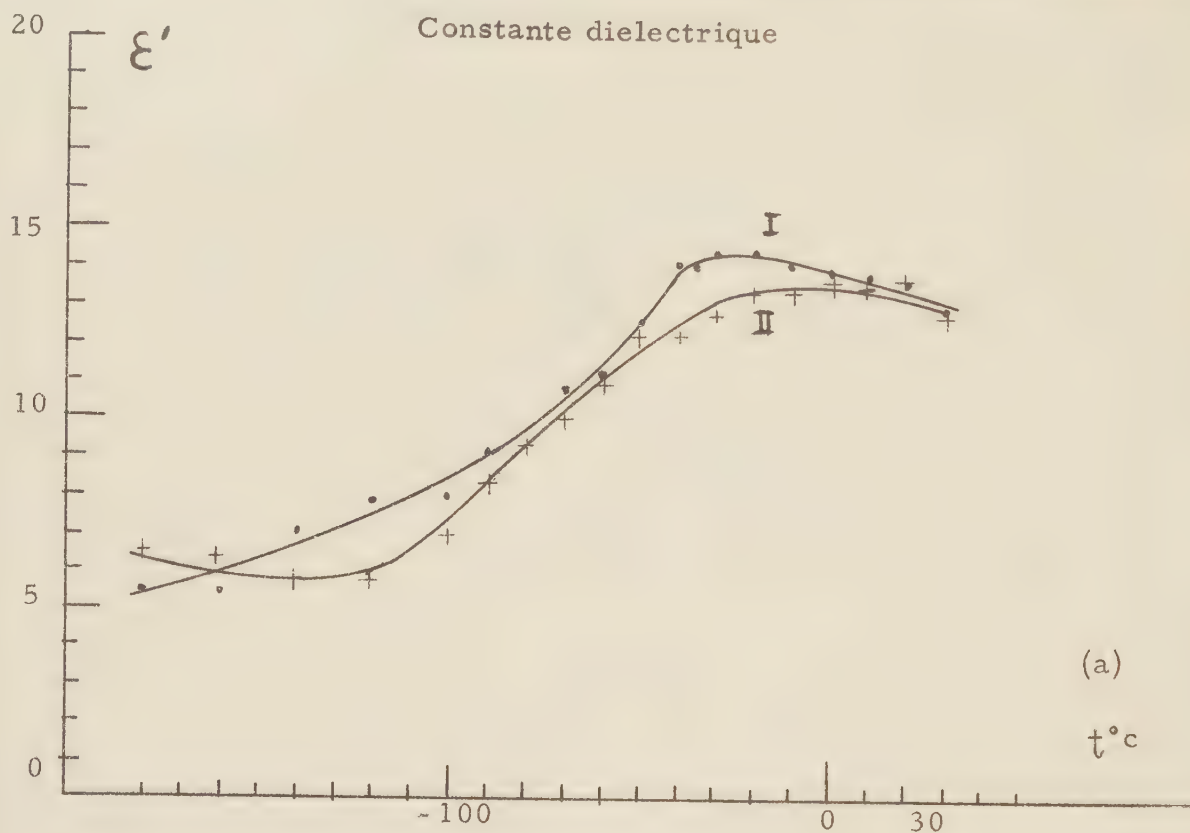


Fig 14





($\lambda = 8,29 \text{ mm}$)
 Direction ferro électrique E II a

Irradiation : I . 5 x 2,4 MRg
 II 7 x 2,4 MRg

C - INFLUENCE DE L'IRRADIATION

Nous avons utilisé comme source de radiations γ une source au Co^{60} , d'un débit total de 100 000 Roentgens par heure. Le flux de radiation atteignant effectivement l'échantillon est cependant plus faible. Nous ne l'avons pas mesuré. L'énergie des rayons γ émis varie de 1,22 Mev à 1,33 Mev.

a) Direction non ferroélectrique.

La figure 12 représente la variation thermique de ϵ , dans les mêmes conditions qu'au paragraphe A, pour une irradiation de 2,4 M Rg. Sur 12a et 12b on voit que l'irradiation ne modifie pas sensiblement la variation de ϵ' et ϵ'' . La variation de ϵ' est toujours sensiblement linéaire avec le même coefficient de température.

b) Direction ferroélectrique.

La dose d'irradiation a une influence sur la variation thermique de $\epsilon'a$ et $\epsilon''a$. Les figures 14, 15 et 16 représentent la variation thermique de $\epsilon_a = \epsilon'a - j \epsilon''a$, dans les mêmes conditions qu'au paragraphe B, pour des doses d'irradiation croissantes, variant de 2,4 à 7 x 2,4 M Rg.

fig. 14	dose d'irradiation	2,4 M Rg	et	2 x 2,4 M Rg.
fig. 15	"	3x2,4 M Rg	et	4 x 2,4 M Rg.
fig. 16	"	5x2,4 M Rg	et	7 x 2,4 M Rg.

On voit que $\epsilon'a$ diminue légèrement lorsque l'irradiation augmente. Pour une dose de 2,4 M Rg les minima des points de Curie deviennent à peine visibles et disparaissent pour des doses supérieures. Le maximum de $\epsilon'a$, situé primitivement à -50° se rapproche des températures élevées: il se trouve au voisinage de 0°C après 7 jours d'irradiation (7 x 2,4 M Rg). Concurrément la hauteur de ce maximum passe de 17 à 13. D'une façon générale les irrégularités de la courbe s'atténuent.

Pour ϵ'' on remarque un déplacement du point de transition primitivement fixé à -50°C vers les températures élevées. On constate également une diminution de ϵ'' lorsque l'irradiation augmente au voisinage de 0°C (zone ferroélectrique).

D - EXPLOITATION DES RESULTATS

a) Le diagramme de Cole et Cole

La C.D. du S.de S., n'obéit pas à une loi de Debye simple mais en fonction de la fréquence suivant l'expression empirique

$$\epsilon = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + (j\omega \tau_r)^{1-h}}$$

ϵ_∞ est déterminé d'après les mesures d'indice effectuées par Valasek [4] dans le domaine optique (paragraphe D, chapitre I). ϵ_0 est la constante diélectrique du cristal bloqué, mesurée en basse fréquence, en dehors de la zone de relaxation. Nous prendrons les résultats obtenus à 80 M Hz par Akao et Sasaki [11] [12]. Nous avons ainsi pu tracer les cercles de Cole et Cole à différentes températures.

Ce Diagramme nous a permis d'obtenir le terme $1-h$ et la fréquence de relaxation $\tau_r = \frac{1}{2\pi f_r}$ à différentes températures (Chapitre II, § C, figure 3).

b) Les variations thermiques de $1-h$ et τ_r .

La figure 20 représente divers cercles de Cole et Cole à des températures différentes dans la zone paraélectrique inférieure. De ces cercles nous avons déduit (Chap.II § C) les valeurs de h et $\tau_r = \frac{1}{2\pi f_r}$ en fonction de la température. Ces valeurs sont reportées sur le tableau 17. Les figures 18(b) et 18(a) représentent respectivement la variation en fonction de la température du terme $1-h$ et de la fréquence de relaxation $\tau_r = \frac{1}{2\pi f_r}$. $1-h$ présente

un minimum à -5°C et tend vers 1 à mesure qu'on s'éloigne de la zone ferroélectrique. Nous n'avons cependant pas atteint $1-h = 1$ dans la zone paraélectrique supérieure. En dessous du point de Curie inférieur h s'annule au voisinage de -40°C (fig. 18b).

La fréquence de relaxation $\text{fr} = \frac{1}{2\pi\tau}$ présente aux deux températures de Curie deux minima voisins de 1,3 GHz. De part et d'autre de la zone ferroélectrique fr croît rapidement. Les valeurs obtenues sont légèrement inférieures à celles indiquées par Jäckle d'une part [7], Akao et Sasaki [11] d'autre part.

c) La loi de Curie.

En basse fréquence la C.D. varie suivant une loi de Curie dans les zones paraélectriques [6] [8]. Nous avons cherché à vérifier une telle relation dans la région paraélectrique inférieure. La figure 19 représente la variation de $\epsilon'a$ en fonction de $\frac{1}{T_1 - T}$ avec $T_1 = 255^{\circ}\text{K}$. T_1 représente la température de Curie inférieure.

On voit que la courbe n'est linéaire qu'à partir de -90°C . La théorie de Mason permet de comprendre ce résultat. En écrivant

$$A' \simeq A (1 - \tanh^2 \frac{\Delta}{kT}) = \frac{T_0}{T}$$

$$B = \frac{4\pi}{\beta} \left[1 + \beta \left(\frac{\epsilon_0 - 1}{4\pi} \right) \right] T_0 ,$$

la partie réelle $\epsilon'a$ de la C.D. s'écrit dans la zone paraélectrique supérieure :

$$\epsilon'a = \epsilon_0 + \frac{B(T-T_0)}{(T-T_0)^2 + \left(\frac{\omega e \Delta^u / kT h}{c h \frac{\Delta}{kT}} \right)^2} = \frac{B(T-T_0)}{(T-T_0)^2 + (f(\omega, T))^2} + \epsilon_0$$

$\epsilon'a$ ne vérifie une loi de Curie que dans la mesure où le terme $f(\omega, T)$ est négligeable devant $T-T_0$. A 300°K et à notre fréquence de mesure on a :

$$f(\omega, T) \simeq 65^{\circ}\text{C}$$

On peut admettre une variation analogue dans la zone paraélectrique inférieure. Et on constate effectivement que ϵ' a obéi à une loi de Curie pour des températures T très inférieures à la température de Curie $T_1 = 255^\circ\text{K}$.

E - INTERPRETATION DES RESULTATS SUR LE SEL DE SEIGNETTE
NON IRRADIE

t°C	35	30	24	20	15	10	0	-5
1-h		0,9	0,855	0,84	0,83	0,81	0,79	0,767
fr GHz		4,5	1,35	1,45	2	1,56	2,3	2,2
t°C		-10	-15	-18	-20	-25	-30	-40
1-h		0,77	0,81	0,825	0,836	0,873	0,92	1
fr GHz		1,56	2	2,3	1,83	4,7	8	15

Tableau I . Fig.17

a) La variation de la constante diélectrique

Les corps ferroélectriques présentent en basse fréquence une importante augmentation de la C.D. au voisinage des points de Curie. La Montagner [27], Akao et Sasaki [11] ont toujours trouvé un maximum de ϵ' aux points de Curie. Jäckle, par contre, effectuant des mesures à 10 GHz [7] obtenait une diminution de ϵ' au point de Curie supérieur. Cette apparente contradiction s'explique en tenant compte de la variation du temps de relaxation avec la température. Akao et Sasaki, s'appuyant sur la théorie de Mason, ont montré que τ croît lorsqu'on se rapproche de la zone ferroélectrique. Leurs mesures ainsi que celles de Jäckle indiquent effectivement une augmentation du temps de relaxation aux deux points de Curie. Nous obtenons une variation identique (Tableau I,

figures 17 et 18 a).

Supposons que le cristal suive une loi de Debye simple

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{1 + j\omega\tau}$$

La partie réelle de ε s'écrit

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{1 + (\omega\tau)^2}$$

Puisque nous avons dépassé la fréquence de relaxation on a :

$$\omega\tau = \frac{f}{f_r} \gg 1$$

$$\varepsilon' \approx \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{\omega^2 \tau^2} = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{f^2} f_r^2$$

ε_0 et f_r^2 varient en sens contraire aux points de Curie et pour une fréquence suffisamment élevée, la variation de f_r^2 est prépondérante. [7]

Sur ε'' l'influence du terme f_r est moins grande; en effet :

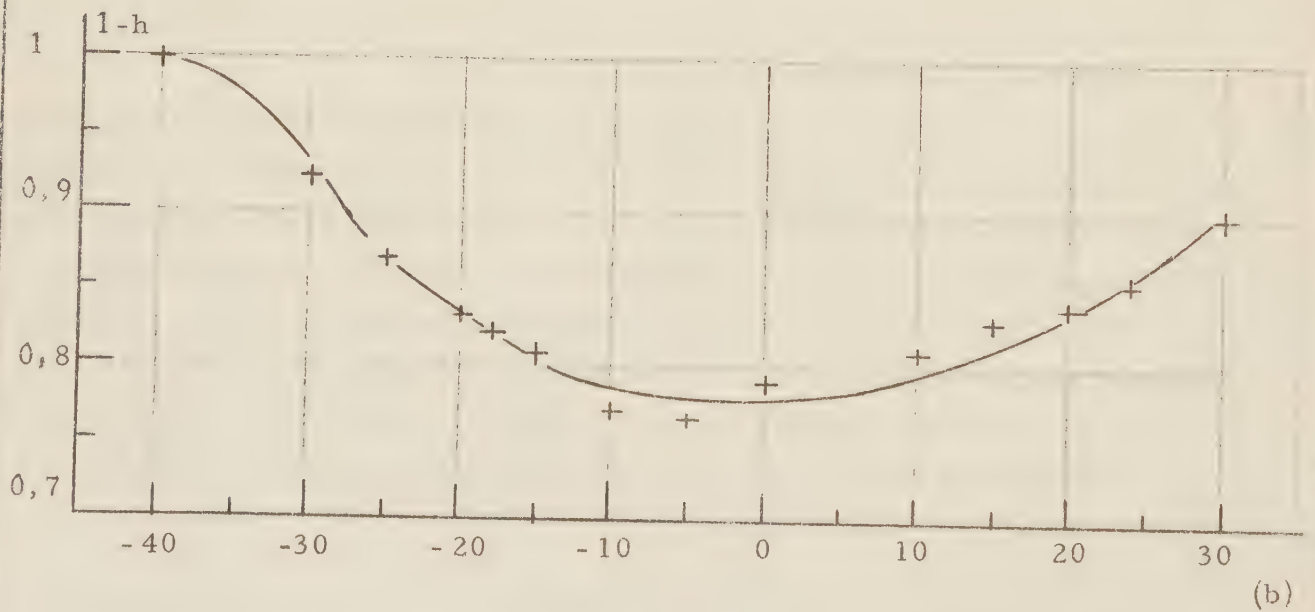
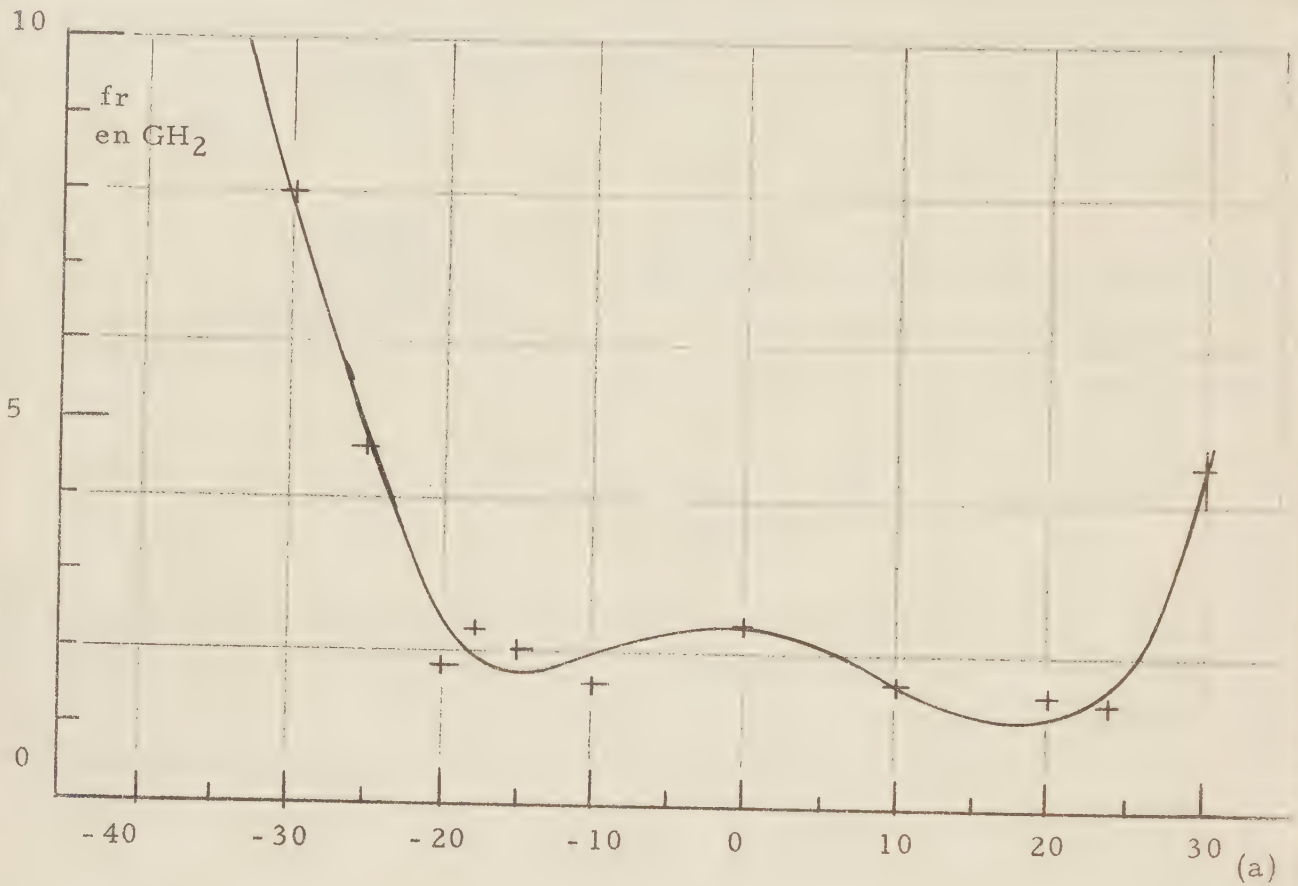
$$\varepsilon'' \approx \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{f} f_r$$

Cela laisse prévoir une diminution de ε'' aux points de Curie pour une fréquence suffisamment élevée.

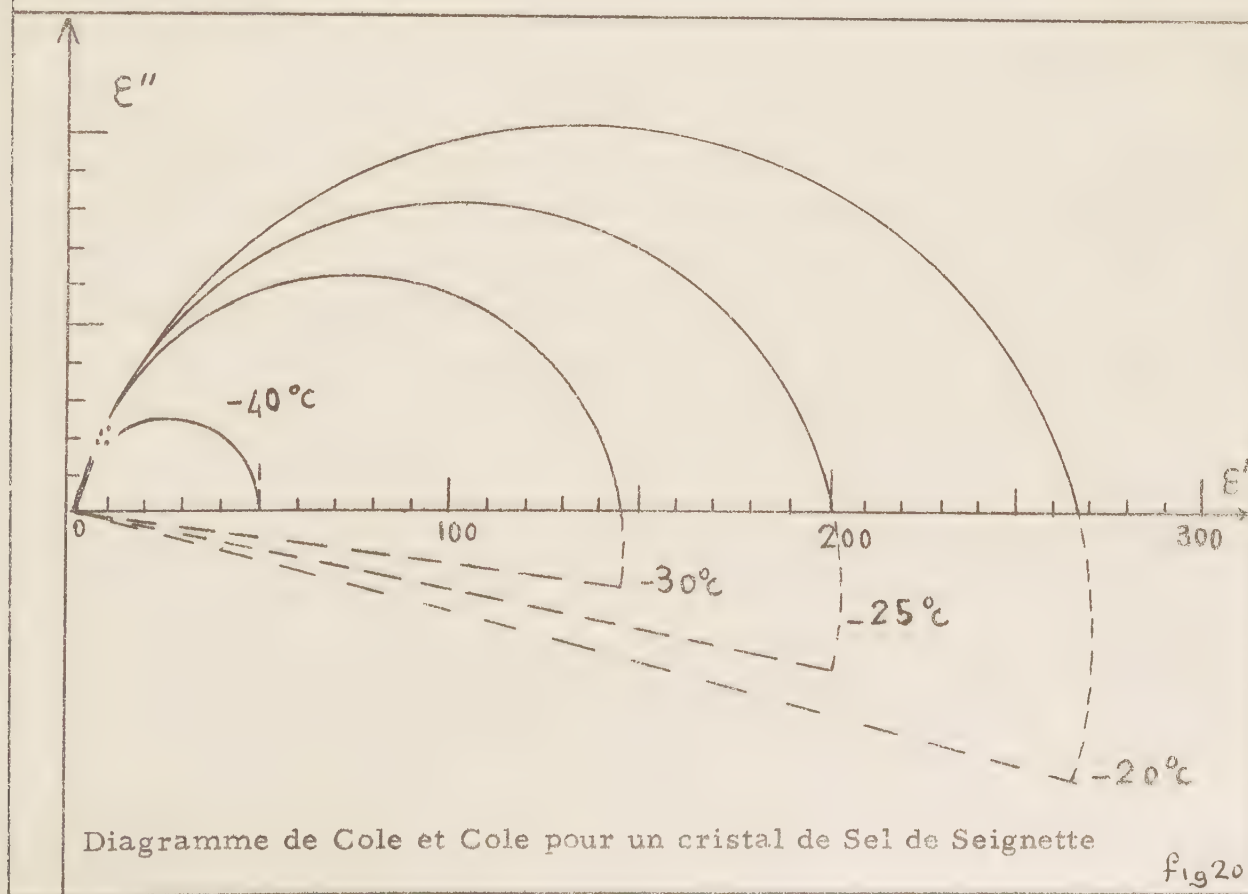
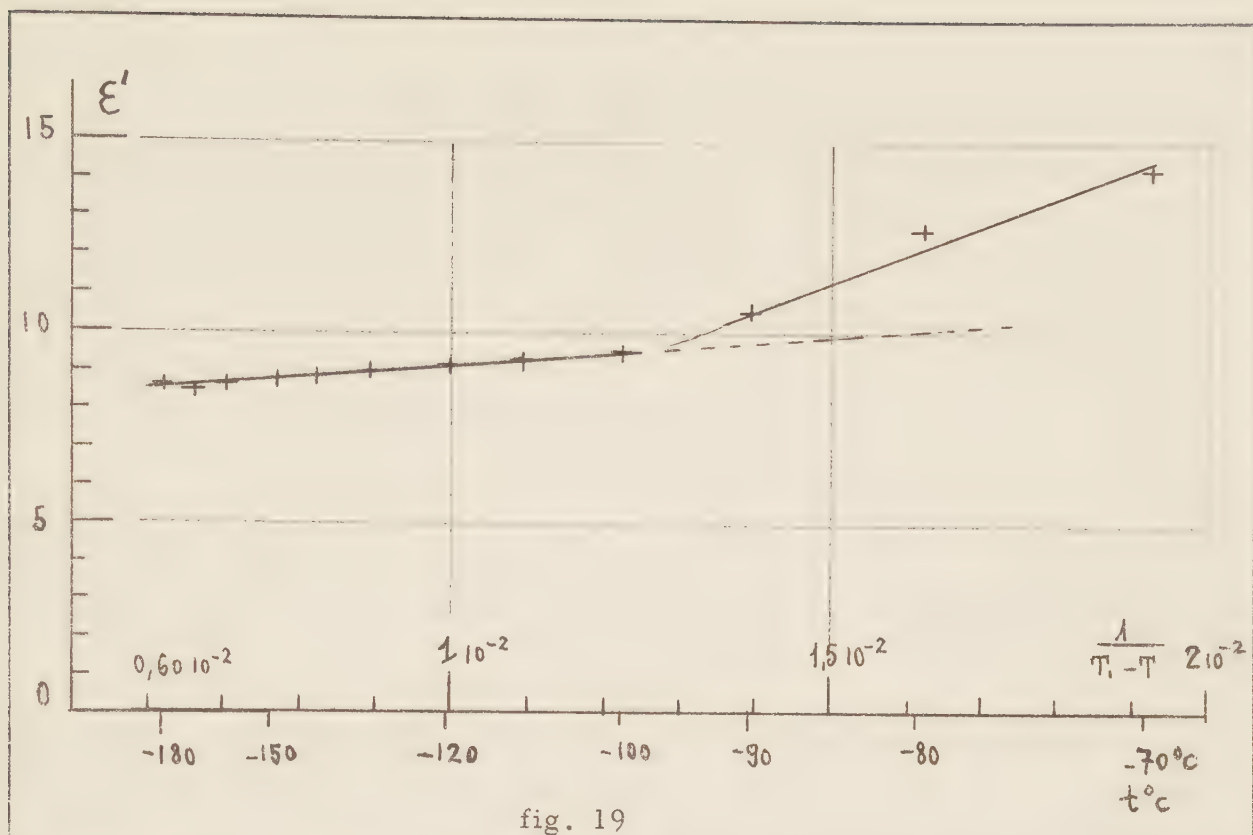
D'après Mitsui [11] le Sel de Seignette doit présenter une dispersion du temps de relaxation dans le domaine ferroélectrique et obéir à une loi de Debye modifiée. Nous avons effectivement obtenu un coefficient h voisin de 0,25 dans la zone ferroélectrique, qui s'annule dans les zones paraélectriques, où le cristal devient alors monodispersif (figures 17 et 18b).

La variation de la fréquence de relaxation en fonction de la température est identique à celle calculée par Akao et Sasaki [11] à partir de la théorie de Mason (fig. 18a).

b) La constante diélectrique aux basses températures.



Fréquence de relaxation et coefficient $1 - h$ pour un cristal de Sel de Seignette



Du côté des basses températures ϵ'_a décroît dès -50°C . Il en est de même pour ϵ''_a . La diminution de ϵ_a à -50°C peut s'interpréter par l'hypothèse suivant laquelle une liaison hydrogène serait responsable de la ferroélectricité. En effet le potentiel entre les deux atomes d'oxygène reliés par un pont hydrogène présente deux minima séparés par un mur de potentiel de hauteur moyenne ΔU (fig. 2a). Mason, en utilisant des résultats obtenus par spectrographie Raman sur KDP et ADP [28] a évalué δ , distance des deux puits de potentiel, et ΔU ; il donne :

$$\delta = 0,4 \text{ \AA} \quad \Delta U = 1200 \text{ Cal/mole} = 0,83 \cdot 10^{-13} \text{ erg.}$$

L'énergie moyenne du proton à la température $T = 213^\circ\text{K}$ serait

$$E = 3 k T = 10^{-13} \text{ erg.}$$

Ceci revient à considérer le proton comme un oscillateur harmonique, doué de trois degrés de liberté équivalents, bien que la liaison hydrogène responsable de la ferroélectricité, soit directionnelle. Le proton n'est évidemment pas un oscillateur harmonique parfait.

On voit donc que l'énergie du proton vers -50°C est voisine de la hauteur ΔU du mur de potentiel. Aux températures inférieures la probabilité de transition d'un puits de potentiel à l'autre est donc réduite.

Par ailleurs Blinc et Preleznik [29] ont mesuré le second moment $(\Delta H)^2$ de la raie de résonance magnétique nucléaire du Sel de Seignette en fonction de la température. Ils ont constaté une augmentation rapide de $(\Delta H)^2$ au voisinage de -60°C . Ces résultats sont en accord avec les nôtres et l'on peut admettre avec eux qu'en dessous d'une certaine température l'énergie thermique du proton n'est pas suffisante pour lui permettre de franchir la barrière de potentiel, avec une probabilité non négligeable. Ce phénomène est appelé "freezing" ou blocage du proton par ces deux auteurs.

Aux basses températures, inférieures à -50°C , le proton mobile responsable des propriétés ferroélectriques se trouve donc bloqué: il en résulte évidemment une diminution de ϵ' et des pertes diélectriques. Lorsque la température s'élève au dessus de -50°C , la probabilité de transition augmente, ainsi que ϵ'' .

F - L'INTERPRETATION DU ROLE DES RADIATIONS

L'irradiation rend le cristal cassant, diminue sa résistance mécanique et lui donne une couleur jaune caractéristique, due à la formation de centres colorés. Elle fait disparaître, sur la courbe représentant la constante diélectrique ϵ' , les variations aux températures de Curie.

Comme nous l'avons vu, l'action des rayons γ sur le cristal peut être interprétée par l'effet Compton. Le rayonnement initial de 1,2 Mev produit des électrons primaires de 480 Kev et des électrons secondaires de 70 Kev, à faible portée [30]. Le trajet d'un électron secondaire est limité à la maille élémentaire. L'énergie cinétique de cet électron se transforme en chaleur au cours d'une collision; la quantité de chaleur Q dégagée chauffe une zone sphérique de rayon r . La température atteinte dans une zone r , au bout d'un temps t compté à partir de la collision est donnée par la formule suivante [13] :

$$T(r,t) = T_0 + \frac{Q}{8\pi^{3/2}c\rho(Dt)^{3/2}} e^{-r^2/Dt}$$

Q étant l'énergie absorbée dans l'interaction et T_0 la température initiale du cristal. D est relié à la conductivité thermique C , à la chaleur spécifique c et à la densité ρ par la relation: $D = \frac{C}{c\rho}$

Les calculs donnent [16] pour une sphère de rayon $r = 13 \text{ \AA}$, pour un temps $t = 10^{-12} \text{ s}$ correspondant à 10 oscillations atomiques et pour une énergie $Q = 70 \text{ ev}$

$$T(x, t) = T_0 + 160^\circ\text{C}.$$

A cette température la maille cristalline se dissocie en ses différents composants. Une dose d'irradiation de 10^6 Rg brise environ une liaison sur 10.000 [57]. Environ 2 % des cellules cristallines sont détruites. On peut comparer ceci à l'introduction d'impuretés dans le sel de Seignette. Kurchatov et Erémeiev ont montré que le remplacement de 2,5 % de K par NH_4 provoquait la disparition des points de Curie.

Nous avons vu qu'une dose de 2,4 M Rg produisait un effet presque identique et supprime les propriétés ferroélectriques. La ferroélectricité est donc sensible à un nombre très faible de défauts de structure. Ceci montre le caractère coopératif du phénomène.

La ferroélectricité est liée à l'existence d'un double puits de potentiel. On peut admettre avec Chynoweth [31] que l'irradiation modifie, par l'effet des tensions qu'elle produit dans le réseau, la forme du potentiel. L'un des puits disparaît progressivement lorsque l'irradiation se poursuit. Le mouvement du proton se trouve modifié (fig. 2b). Cela explique la diminution partielle des pertes diélectriques dans le cristal irradié.

On peut admettre en fait une augmentation de la hauteur ΔU de la barrière de potentiel. L'énergie thermique nécessaire pour que le franchissement de la barrière de potentiel devienne très probable augmente donc.

Il se produit alors un blocage partiel de la polarisation et l'apparition de ce que Okada [9] a appelé "centres d'anisotropie polaire". Cette hypothèse est en accord avec nos résultats. Nous avons vu en effet que la température de transition, pour ϵ''_a , passait de -50 à 0°C lorsque la dose d'irradiation augmente.

DEUXIEME PARTIE

RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

DU SEL DE SEIGNETTE IRRADIÉ

CHAPITRE I

INTRODUCTION

L'irradiation γ produit dans le cristal de Sel de Seignette des radicaux libres. Ce sont des molécules, ou parties de molécules, dans lesquelles certaines liaisons chimiques stables ont été brisées, laissant un électron libre au voisinage du système. Après avoir étudié en hyperfréquence, au point de vue diélectrique les défauts produits par irradiation γ sur le Sel de Seignette, nous nous proposons maintenant de détecter et d'étudier ces défauts par la méthode très sensible de la résonance paramagnétique électronique. Nous travaillons à une fréquence légèrement supérieure à 30 GHz. Nous étudierons donc l'irradiation du S.de S. pur, l'influence sur le spectre R.P.E. de la substitution de quelques ions Ammonium à des ions Potassium, ainsi que l'effet d'un champ électrique continu appliqué au cristal pendant l'irradiation, dans la direction ferroélectrique.

Nous tenterons d'établir des relations entre les propriétés ferroélectriques et la structure des radicaux libres en question.

CHAPITRE II

LES PRINCIPES DE LA R.P.E.

Zavoisky [32] en U.R.S.S. puis Cummerow et Halliday [33] aux Etats-Unis réalisèrent les premières études de résonance. Le phénomène peut s'expliquer dans sa forme la plus simple par une théorie phénoménologique due à Bloch [34] ou par une théorie quantique.

A - LES EQUATIONS PHENOMENOLOGIQUES DE BLOCH

Soit un système de spins soumis à un champ constant H_0 appliqué suivant un axe $\vec{Oz}$. En l'absence de perturbations, les spins effectueront autour du champ H_0 un mouvement de précession à la fréquence de Larmor $\omega_0 = \gamma H_0$. γ est le rapport gyromagnétique.

On peut composer les différents moments élémentaires en un moment résultant $\vec{M}_0$, qui, en négligeant les fluctuations statistiques, tournera aussi à la vitesse ω_0 autour de H_0 ; ajoutons maintenant au champ H_0 un champ perturbateur h_1 , d'amplitude H_1 faible devant H_0 , perpendiculaire à H_0 et variant sinusoidalement à la pulsation ω_0 . On peut décomposer ce champ h_1 en deux champs tournants dont l'un, tournant dans le même sens que $\vec{M}_0$ et à la même vitesse, fournira une énergie mesurable et éloignera le vecteur $\vec{M}_0$ de sa position d'équilibre. Le système n'atteint pas toutefois, immédiatement sa position d'équilibre et l'équation du mouvement de $\vec{M}_0$ s'écrit

$$\frac{d\vec{M}_0}{dt} = \gamma \vec{M}_0 \wedge \vec{H} - \frac{M_x}{T_2} \vec{i} - \frac{M_y}{T_2} \vec{j} - \frac{M_z - M_0}{T_1} \vec{k}$$

On pose $\gamma = g \frac{e}{2mc}$ où g est le facteur de décomposition spectroscopique. M_x, M_y, M_z sont les composantes du moment magnétique sur trois axes perpendiculaires, $\vec{Oz}$ étant parallèle à H_0 . Les constantes de temps T_1 et T_2 rendent compte de l'amortissement du mouvement de précession par des échanges d'énergie qui ont lieu avec le milieu externe (T_1 : temps de relaxation spin-réseau) et à l'intérieur du système de moments (T_2 : temps de relaxation spin-spin).

Les équations de Bloch permettent le calcul de la susceptibilité haute-fréquence : $\chi = \frac{m}{H_1}$, où m est la composante transversale de l'aimantation.

On obtient $\chi = \chi' - j \chi''$

$$\chi' = \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 \frac{T_2^2 (\omega_0 - \omega)}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}$$

$$\chi'' = \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 \frac{T_2}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}$$

χ'' passe par un maximum pour une fréquence ω_0 dite fréquence de relaxation.

B - THEORIE QUANTIQUE. CONDITION DE RESONANCE

Un champ magnétique H_0 constant et uniforme, appliqué à un système de spins électroniques, de moment cinétique total J , fait apparaître $2J + 1$ niveaux d'énergie également espacés.

L'énergie d'un de ces niveaux est $Mg\beta H$, M étant l'un des nombres $-J, -J+1, \dots, J-1, J$. β est le magnéton de Bohr.

$$\beta = \frac{e h}{4 \pi m c}$$

Une onde électromagnétique de fréquence ν donnée par :

$$\Delta W = h \nu = g \beta H_0$$

pourra induire des transitions entre deux niveaux voisins. En effet les seules transitions permises correspondent à une variation d'une unité du nombre quantique magnétique

$$\Delta M = \pm 1 .$$

En pratique on utilise une fréquence ν fixe d'excitation et on fait varier le champ jusqu'à ce que la condition de résonance soit remplie. Celle-ci correspond au champ H tel que

$$H = \frac{21\,418}{g \lambda} ,$$

λ étant la longueur d'onde d'excitation exprimée en cm; H est exprimé en oersteds.

CHAPITRE III

LES CARACTERISTIQUES D'UN SPECTRE DE R.P.E.

L'interprétation d'un spectre de R.P.E. se ramène à l'étude des quatre caractéristiques suivantes :

- la valeur du facteur de décomposition spectroscopique,
- la structure fine,
- la structure hyperfine,
- la largeur des raies d'absorption.

A - LE FACTEUR DE DECOMPOSITION SPECTROSCOPIQUE

Le facteur de décomposition spectroscopique correspondant à un moment orbital pur est $g = 1$. Dans le cas d'un moment de spin pur $g = 2,0023$. Le facteur g sera d'autant plus voisin de cette valeur que le couplage entre le moment orbital L et le moment de spin S sera plus faible. La contribution de L est souvent réduite par un effet dit "de blocage d'orbite" dû au champ électrique cristallin.

Puisque le couplage entre L et S dépend de la direction et de l'amplitude du champ cristallin, g n'est pas isotrope en général. Il peut s'exprimer en fonction des cosinus directeurs l, m, n de H , relativement à un système d'axes orthogonaux liés au réseau, par la relation :

$$g^2 = l^2 g_x^2 + m^2 g_y^2 + n^2 g_z^2 ;$$

g_x, g_y, g_z sont trois valeurs principales de g mesurées sur les trois axes Ox, Oy, Oz .

Dans le cas des radicaux libres la forte asymétrie produite par les liaisons co-valentes bloque les moments orbitaux. Les valeurs de g sont donc très proches de celle du spin libre. g est toujours voisin de 2 et les variations relatives sont de l'ordre de 10^{-3} .

B - LA STRUCTURE FINE

Il se produit souvent une décomposition du niveau fondamental en l'absence de champ H. Cet effet est dû le plus souvent à un effet Stark provenant de l'asymétrie du champ électrique cristallin. Il ne se rencontre que dans les systèmes possédant au moins deux électrons non appariés. Sauf pour les biradicaux [35] et les états de triplet, on ne rencontre pas de structure hyperfine dans les spectres de radicaux libres.

C - LA STRUCTURE HYPERFINE

Le moment angulaire de spin nucléaire d'un noyau est caractérisé par le nombre quantique I . Sous l'action d'un champ H il y a $2I + 1$ orientations possibles du spin nucléaire. Si la densité électronique n'est pas nulle au voisinage du noyau les champs magnétiques supplémentaires correspondant aux différentes orientations du moment nucléaire subdiviseront chaque niveau électronique en $2I + 1$ composantes. Le spectre comprendra $2I + 1$ raies de structure hyperfine (fig. 23).

Dans le cas où l'électron est également couplé à n noyaux identiques de spin I , le spectre de structure hyperfine comprend $2nI + 1$ raies également espacées d'amplitude décroissante à partir du centre du spectre [36].

Dans l'hamiltonien d'Abragam et Pryce [37], l'énergie d'interaction d'un tel système est représentée par :

$$= g_e g_N \beta \beta_N \left[\frac{S_e I_N}{(r_e - r_N)^3} - \frac{3(S_e r)(I_N r)}{(r_e - r_N)^5} - \frac{8\pi}{3} S_e I_N \delta(r_e - r_N) \right]$$

où g_e est la valeur de g pour l'électron,

g_N la valeur de g pour le noyau ,

β_N le magnéton nucléaire,

β le magnéton de Bohr,

S_e l'opérateur de spin électronique,

I_N l'opérateur de spin nucléaire,

r_e le vecteur position de l'électron,

r_N le vecteur position du noyau,

$\delta(r_e - r_N)$ la fonction de Dirac pour la distance électron-noyau

a) L'interaction anisotrope ou dipolaire.

Les deux premiers termes correspondent à l'interaction classique de deux moments magnétiques dipolaires. Dans le cas de l'interaction noyau-électron elle dépend donc aussi de la direction du champ magnétique. Elle est équivalente à un champ magnétique ΔH donné par :

$$\Delta H = A \sum_k \frac{3 \cos^2 \theta_k - 1}{r_k^3} \quad (\text{en oersteds}),$$

où A est égal à 28 oersteds pour une interaction avec un proton, r_k est la distance moyenne du noyau à l'électron en Å, θ_k est l'angle entre la direction de H et l'axe joignant le noyau à l'électron. L'interaction anisotrope est réduite par les mouvements internes dans les solides et s'annule dans les liquides.

b) L'interaction isotrope ou de Fermi

Elle est représentée par le dernier terme de l'hamiltonien d'Abraham et Pryce. Cette interaction n'existe que si le terme $\delta(r_e - r_N)$

n'est pas nul, c'est-à-dire si la probabilité de trouver l'électron au voisinage du noyau n'est pas nulle. Seules les orbitales moléculaires du type σ , qui présentent une densité électronique non nulle en leur centre produisent une décomposition hyperfine. Il en est de même pour les orbitales atomiques s. Deux théories expliquent les exceptions à cette règle.

- L'interaction de configuration explique la décomposition hyperfine produite par les orbitales π des radicaux libres aromatiques [38] [39]. Le couplage se fait par l'intermédiaire d'états excités qui couplent les orbitales π du noyau aromatique à l'orbitale σ relative à la liaison C-H. La probabilité de présence de l'électron libre n'est plus nulle au voisinage du noyau H. La décomposition hyperfine ΔH créée par les noyaux d'hydrogène H_i est proportionnelle à la densité ρ_i de l'électron célibataire au niveau du carbone C_i , lié à H_i .

$$\Delta H = Q \rho_i \text{ (en oersteds).}$$

Dans le cas de liaisons aromatiques on a $Q = 28$ oersteds. McConnell a introduit les densités électroniques négatives pour expliquer les décompositions supérieures à 28 oersteds.

- L'hyperconjugaison explique l'effet des protons des radicaux substitués. L'interaction a lieu par recouvrement des orbitales p des carbones et des orbitales s des protons. La séparation des composantes hyperfines est [35] :

$$\Delta H = 30 \rho_i \text{ (en oersteds)}$$

D - LES EFFETS DU SECOND ORDRE [41] [42] [43] [44].

Des raies satellites apparaissent quelquefois lorsque les raies de R.P.E. sont suffisamment aigües. Les spins des noyaux ne se réorientent pas en même temps que les électrons. Les noyaux produisent des raies supplémentaires dans le spectre R.P.E., corres-

pendant aux changements d'orientation des spins de ces noyaux durant la transition électronique. Ces lignes satellites sont inégalement espacées des raies ordinaires avec un écart énergétique $g_N \beta_N H$, dans la mesure où le champ appliqué H est assez grand vis à vis du champ h_e dû au noyau. Cet effet, qui se traduit par un espacement inégal de deux raies hyperfines consécutives, varie comme $\frac{1}{H^2}$. Si ces raies sont mal résolues, elles contribuent à la largeur de la raie d'absorption.

E - LA FORME DE LA RAIE D'ABSORPTION

La raie de résonance présente une certaine largeur due aux différentes interactions.

a)- L'interaction spin-spin.

Le champ magnétique créé par les ions ou les électrons voisins modifie le champ au voisinage de l'électron célibataire. L'interaction dipolaire est indépendante de la température et ne diminue qu'en diluant la substance. Cette interaction est caractérisée par le temps de relaxation spin-spin T_2 [45, 46] .

b) L'interaction spin-réseau.

Les spins électroniques ont une énergie magnétique qui peut interagir avec l'énergie thermique du réseau. Ces interactions influent sur la largeur des raies. Le temps T_1 caractérise l'interaction spin-réseau. Comme celle-ci se produit par l'intermédiaire du couplage spin-orbite, T_1 est en général grand pour les radicaux libres, du fait du blocage d'orbite. La largeur de raie est donc faible. On peut diminuer l'interaction spin-réseau en abaissant la température [47] .

c) L'élargissement par saturation.

Les temps de relaxation T_1 élevés, de l'ordre de plusieurs secondes,

ne permettent pas un transfert rapide d'énergie du système de spins vers le réseau. Lorsque la puissance incidente HF est assez grande, il y a appauvrissement relatif du niveau inférieur et réduction de la puissance absorbée. Cet effet est le plus marqué au centre de la raie: il en résulte donc un abaissement relatif du centre par rapport aux bords, qui se traduit par un élargissement de la raie [35] .

d) Rétrécissement d'échange.

C'est une conséquence directe du principe d'incertitude. Deux électrons d'un système ont la possibilité d'échanger leurs coordonnées sans que soit modifiée la fonction d'onde de l'ensemble. La durée de vie des différents états augmente, ce qui entraîne un rétrécissement de la raie. Cet effet est particulièrement marqué dans les radicaux libres organiques [45] [33] .

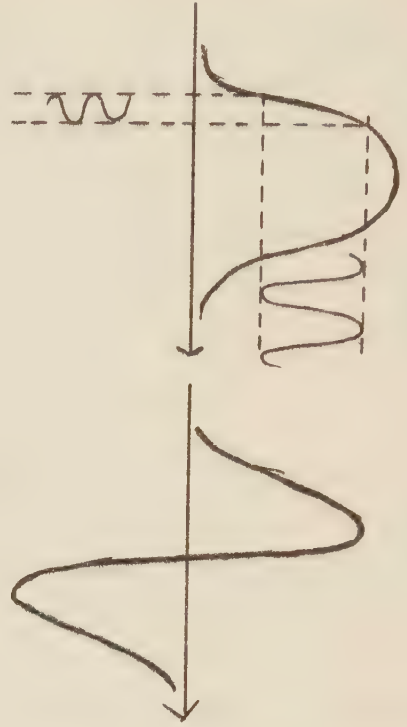


fig. 21

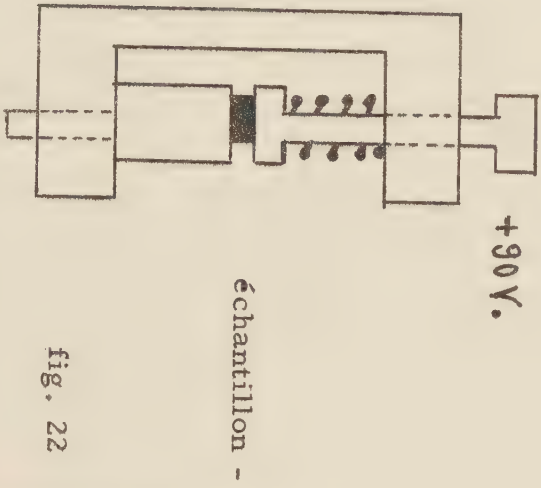


fig. 22

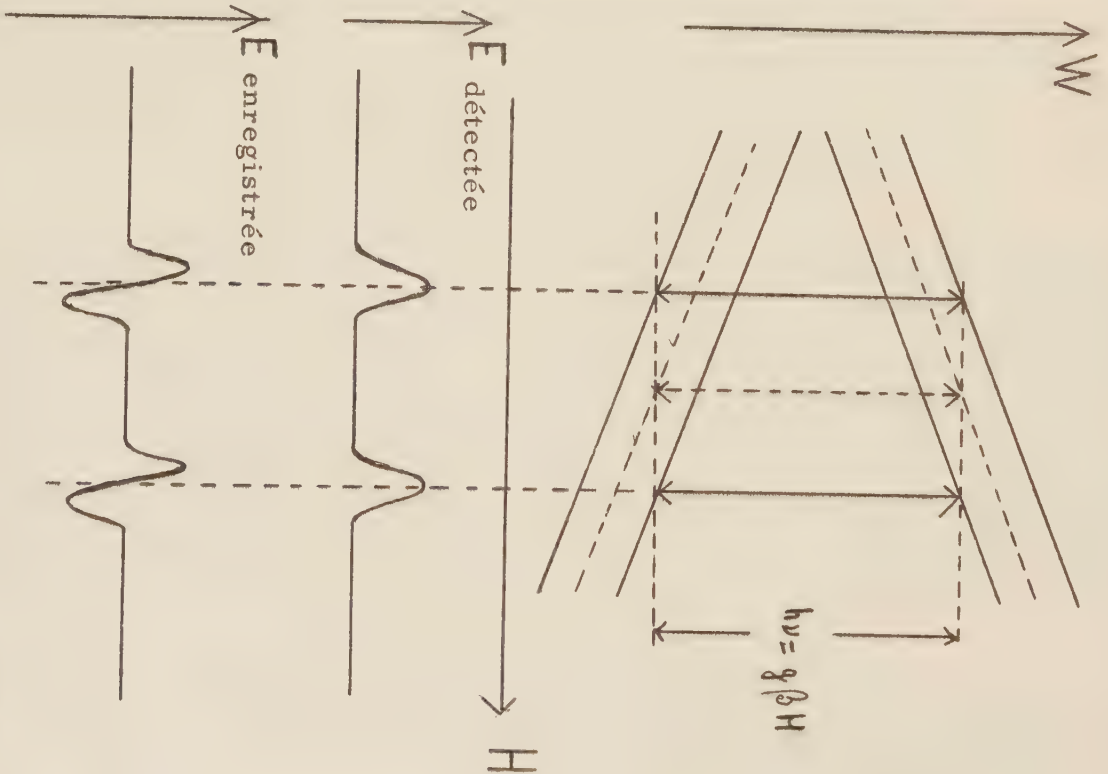
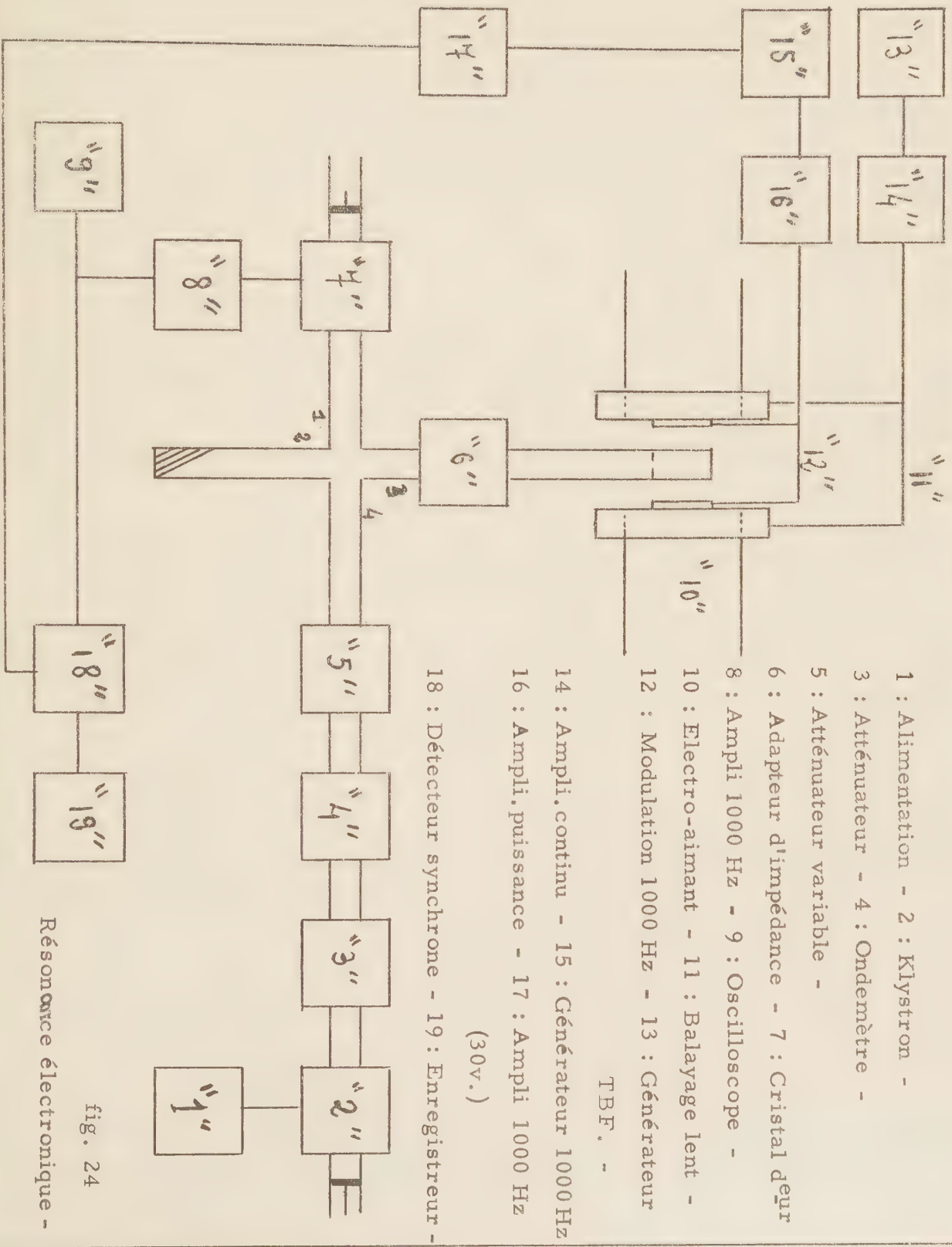


fig. 23



CHAPITRE IV

LE SPECTROGRAPHE

Le spectrographe doit pouvoir détecter un nombre faible de radicaux libres (10^{13} par cm^2). Il est nécessaire d'amplifier le signal délivré par le cristal détecteur qui est donc alternatif et de fréquence constante; ceci nous oblige à moduler.

D'autre part il est nécessaire d'avoir une représentation graphique de la courbe d'absorption. D'où la nécessité de faire varier le champ continu pour parcourir la raie.

Enfin le spectrographe doit utiliser des échantillons monocristallins de faibles dimensions.

A - INFLUENCE DE LA FREQUENCE SUR L'INTENSITE DU SIGNAL

L'intensité du signal d'absorption est proportionnelle à la différence des populations entre deux niveaux électroniques, soit (formule de Langevin-Brillouin) à

$$\frac{N}{2j+1} \frac{h\nu}{kT}$$

N étant le nombre total d'électrons non appariés. L'absorption de puissance est également proportionnelle à $h\nu$, énergie absorbée au cours d'une transition. Le signal final est donc proportionnel à ν^2 donc à H^2 . On a donc intérêt à opérer dans des champs et à des fréquences aussi élevés que possible.

Etant donnée la largeur des spectres que l'on rencontre couramment on ne peut pas utiliser les ondes métriques. Pratiquement on se limite aux longueurs d'onde comprises entre 3 cm et 8 mm.

La sensibilité augmente avec la fréquence. Toutes choses égales d'ailleurs on démontre que le nombre $N_{\min}$ de radicaux libres détectables varie comme $\omega_0^{-7/2}$ où ω_0 est la pulsation de

résonance [35] .

Avec notre appareillage $N_{\min}$ est de l'ordre de 10^{13} spins. Un enregistrement correspondant à $3 \cdot 10^{13}$ molécules de DPPH est représenté sur la fig. 31(a).

Pratiquement, étant données les difficultés d'emploi, on n'utilise le spectrographe à 8 mm que pour des études bien particulières: échantillons de faibles dimensions, études d'effets du second ordre.

B - PRINCIPE

Pour étudier les radicaux libres produits par irradiation dans divers composés, nous avons construit un spectrographe enregistreur dans la bande Q ($\lambda = 8$ mm). Il peut fonctionner de 30 à 36 GHz.

Il est du type classique. Un courant de fréquence $f = 1000$ Hz module le champs statique H_0 . L'amplitude de la modulation est de l'ordre d'une fraction de gauss. La cellule, qui est ici une cavité résonnante, est placée sur un bras latéral d'un "T" magique et reçoit une onde hyperfréquence. Un champ magnétique H , de très basse fréquence, variant linéairement avec le temps est superposé au champ continu H_0 de 10.000 oersteds. Lorsque le champ total approche de la valeur de résonance, le pont se trouve déséquilibré et un signal à 1000 Hz apparaît dans le bras détecteur. Ce signal, proportionnel à la pente de la courbe d'absorption, est amplifié, détecté, enregistré. Moyennant certains réglages on obtient la dérivée de la courbe d'absorption.

Nous allons décrire plus en détail les différents éléments du montage (fig.24).

C - L'EMETTEUR

L'oscillateur et les éléments d'accord et de mesure ont été décrits dans la première partie (1ère Partie, Chapitre IV, § A).

D - LE "T" MAGIQUE

Le "T" magique est en hyperfréquence l'analogue du pont de Wheatstone en courant continu. Il permet de déceler une faible variation d'impédance dans l'un des bras latéraux 2 ou 3 (fig. 28) à condition qu'un accord préalable ait été réalisé. L'énergie hyperfréquence arrive par le bras 4 et se partage par moitié entre les bras 2 et 3 (fig.24). On sait que si les bras 2 et 3 sont fermés sur les impédances caractéristiques aucun signal ne parvient alors sur le cristal détecteur placé dans le bras 1.

Le bras 2 est terminé par une charge adaptée FP 4170 Q, et le bras 3, qui contient la cavité de mesure, est muni d'un adaptateur d'impédance.

Cet adaptateur est formé par une tige métallique dont l'enfoncement et la position dans le guide, sont réglables. Pour une certaine position et un certain enfoncement de la tige aucun signal n'est reçu dans le bras 1: le pont est équilibré. A la résonance, il y a variation du coefficient de réflexion de la cavité et déséquilibre du pont: un signal est reçu dans 1. En fait on n'a pas intérêt à équilibrer rigoureusement le pont en l'absence de résonance [49] .

Le cristal détecteur débite sur une charge de 200 ohms.

E - LA CAVITE RESONNANTE

La sensibilité du spectrographe est proportionnelle à la surtension Q_0 de la cavité [35] .

Nous utilisons une cavité rectangulaire fonctionnant suivant les modes H_{103} ou H_{104} . Ses dimensions sont:

$$l = 21 \text{ mm} \quad a = 7,11 \text{ mm} \quad b = 3,56 \text{ mm}.$$

Les parois sont argentées. Le fond peut tourner autour d'un axe vertical (fig.25), afin de permettre une étude suivant les différentes directions cristallines. Sa position peut être repérée par

un index, passant sur un tambour gradué de 10° en 10°.

L'énergie hyperfréquence pénètre dans la cavité par un iris circulaire de diamètre $d = 2$ mm, percé dans une feuille de cuivre de 5/100 mm d'épaisseur. L'échantillon placé dans une zone de champ magnétique maximum (fig.26) est collé sur le fond mobile. La surtension de la cavité en charge est $Q = 1000$.

Le champ magnétique maximum à l'intérieur de la cavité est donné par la formule suivante :

$$H_{\max}^2 = Q P_g \frac{\sqrt{1 - (\lambda/2a)^2}}{3 \pi a b} \text{ oersteds}^2 ,$$

où P_g est la puissance fournie par le klystron dans le guide, en watts, Q la surtension en charge de la cavité; a et b sont les dimensions transversales de la cavité en cm. Pour $\lambda = 10$ mm et pour une puissance de 100 mW on a :

$$H_{\max} = \frac{1}{5,8} \sqrt{Q P_g} \approx 1,7 \text{ oersted.}$$

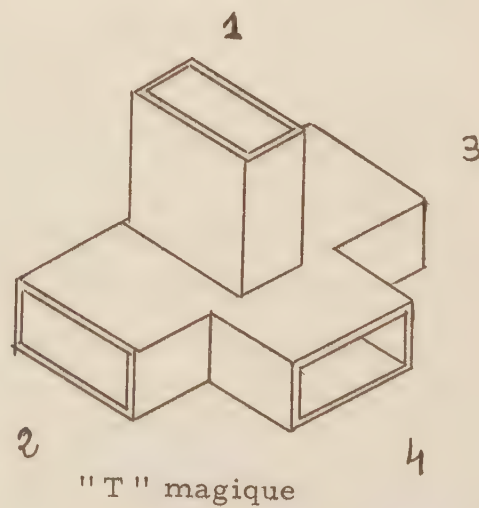
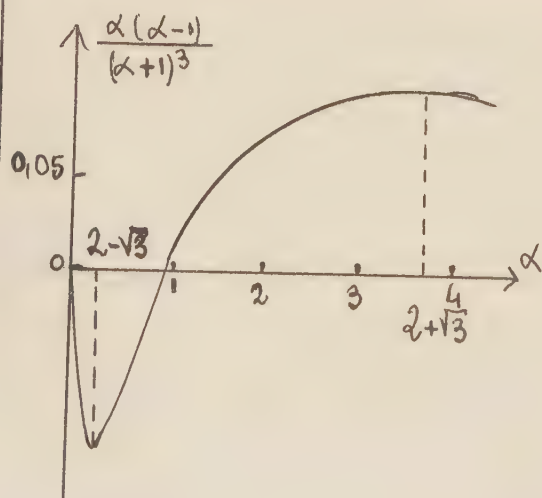
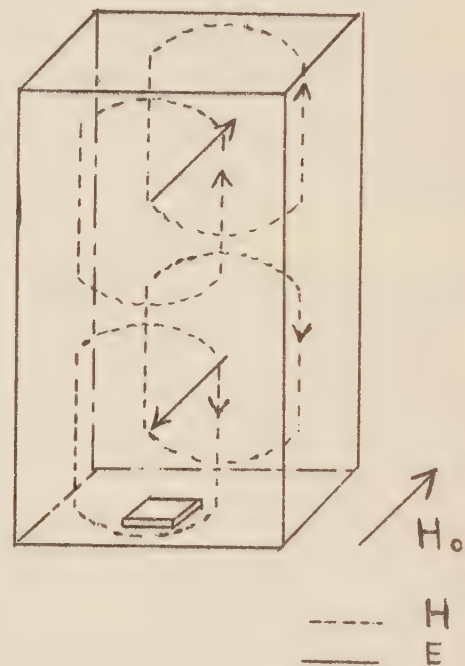
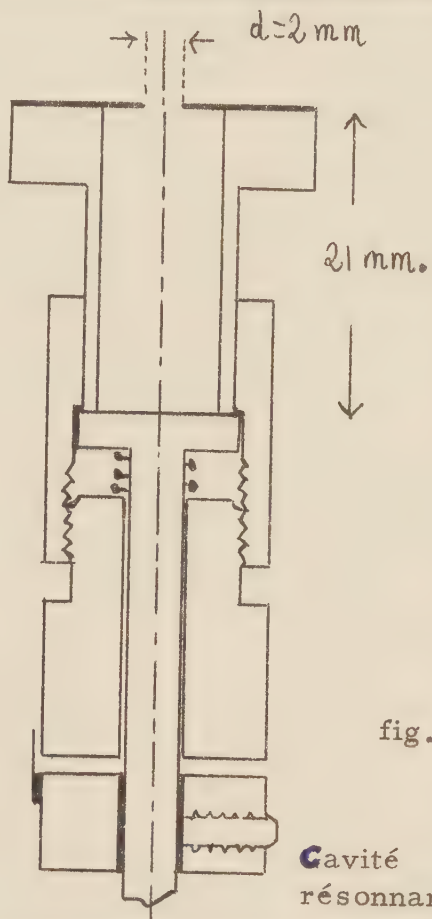
F - LE CHAMP MAGNETIQUE

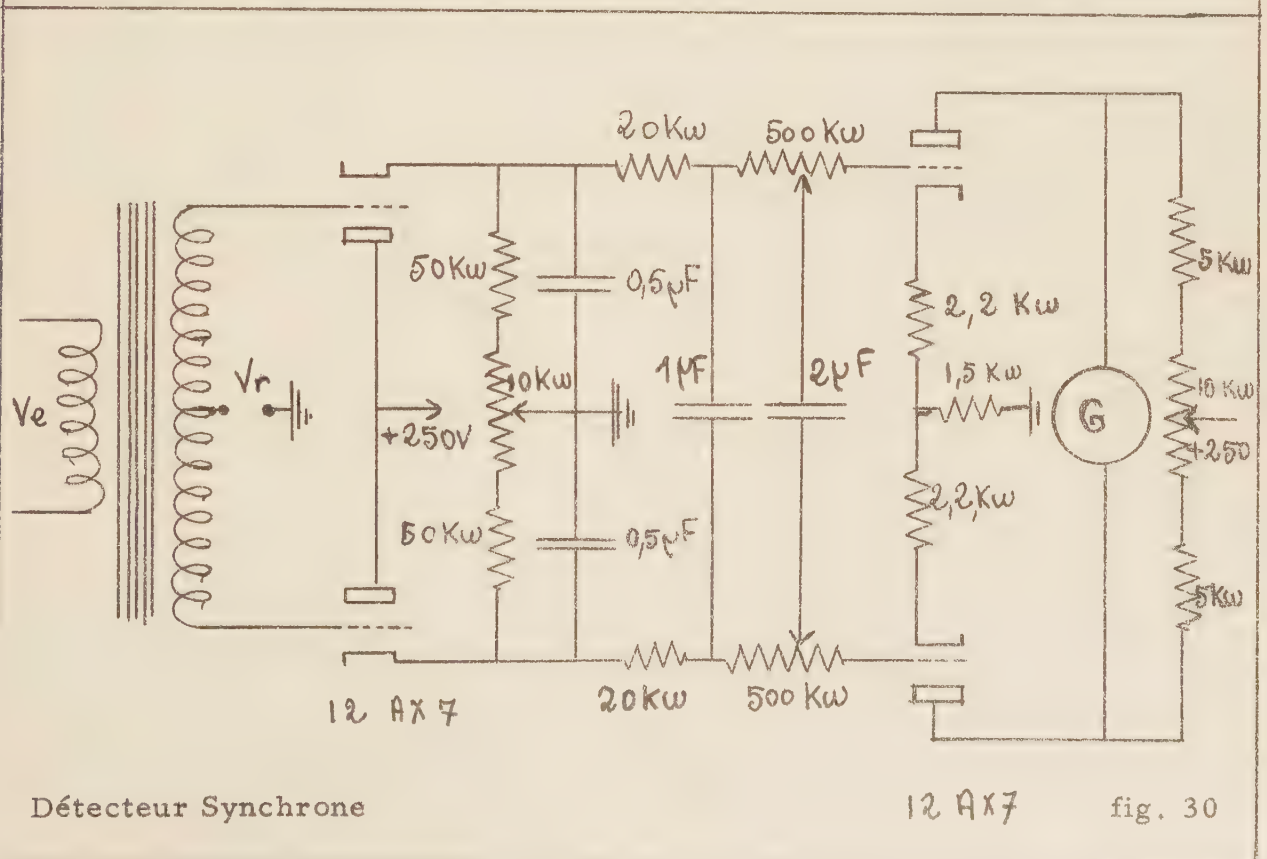
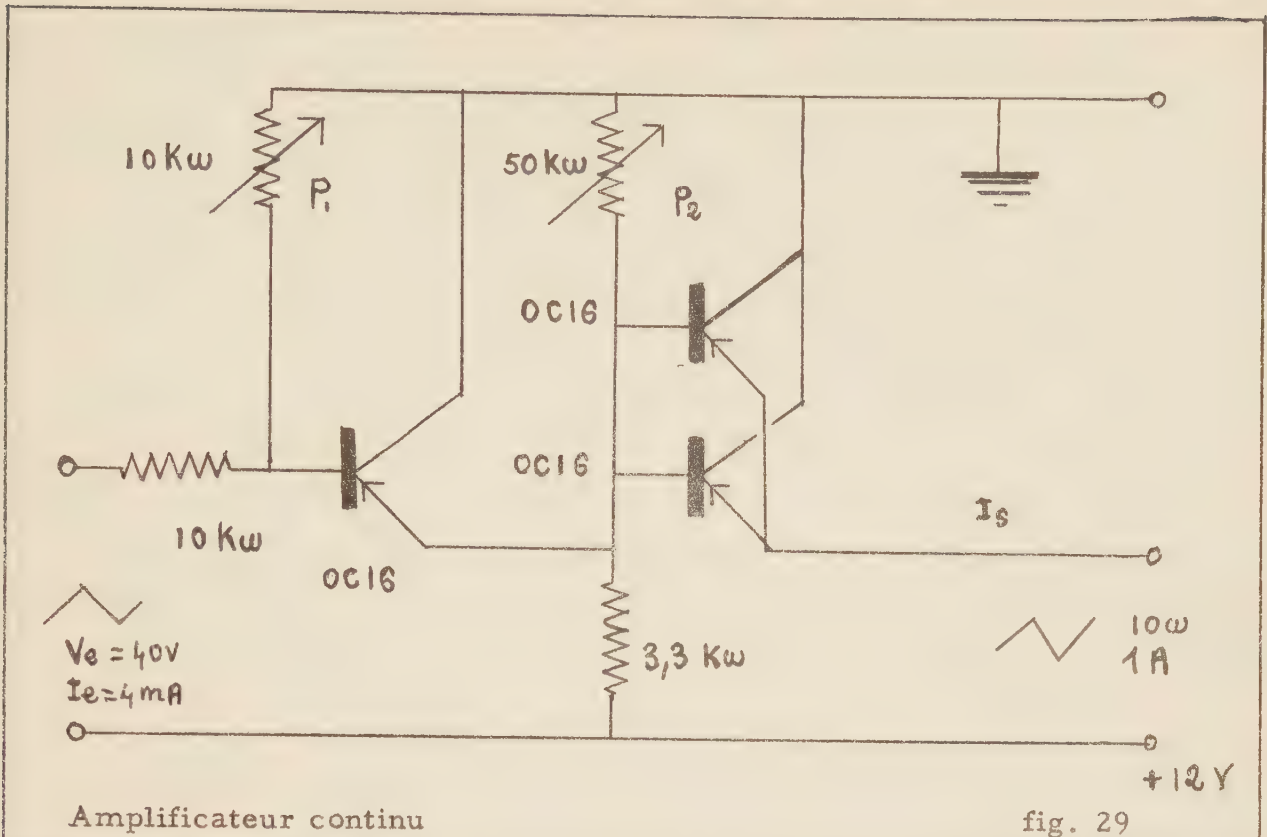
Il comprend trois champs superposés : un champ fixe H_0 auquel on superpose un champ variable et une modulation de faible amplitude.

a) L'électro-aimant

Il fournit le champ H_0 . Nous utilisons un électro-aimant S.I.M.E., alimenté par une batterie d'accumulateurs de 72 volts, refroidi par un courant d'eau. La puissance dissipée est voisine de 4 K watts. Le diamètre des pièces polaires est de 12 cm. Le champ, au niveau de l'échantillon, dont le volume est inférieur à 1 mm³, est donc assez homogène. La consommation est de 10 Ampères pour obtenir un champ de 10.000 oersteds avec un entrefer de 2 cm.

b) Le balayage lent.





Un générateur T.B.F. CRC fournit une tension en dent de scie dont la période peut varier de 2 ms à 200 s, d'amplitude 40 volts. Il attaque un amplificateur de courant à transistors (fig. 29).

Celui-ci comprend un étage d'entrée et un étage de sortie utilisant des transistors OC 16. L'alimentation se fait sous 12 volts, par accumulateurs. Le gain en courant est 250.

On obtient à la sortie, sur une charge de 10 ohms, une variation de courant de 1 ampère. Les potentiomètres P_1 et P_2 servent à la polarisation. Le courant traverse deux bobines, montées en parallèle, placées sur les pièces polaires de l'aimant. Elles comprennent en tout 1500 tours de fil de 7/10 mm de diamètre. On obtient dans un champ de 10 000 oersteds une excursion de champ de 150 oersteds.

c) La modulation rapide.

La tension à 1000 Hz fournie par un générateur BF Métrix est amplifiée par un amplificateur de puissance Philips et excite deux bobines montées en série, collées sur les pièces polaires de l'électro-aimant. Leur diamètre est de 3 cm et elles comportent 100 tours de fil. On peut obtenir un champ d'amplitude 50 oersteds. On utilise normalement une modulation de l'ordre de 1'oersted.

G - LA DETECTION

Elle comprend un système amplificateur, un étage de détection, un galvanomètre enregistreur.

a) l'amplification.

Le signal à 1000 Hz fourni par le cristal est appliqué à un détecteur de taux d'onde stationnaire Férisol, utilisé comme amplificateur. Le gain maximum est de 60 db. Le signal amplifié e est appliqué, en même temps qu'un signal de référence E , à l'entrée du détec-

teur synchrone.

b) la détection synchrone.

La détection synchrone est un cas particulier de l'analyse par corrélation [50]. Nous avons construit une détection synchrone analogue à celle de Buyle-Bodin [51]. Elle se compose de deux détecteurs cathodiques montés symétriquement (fig.30). Si l'amplitude du signal e est beaucoup plus petite que la tension de référence E la tension continue de sortie est de la forme :

$$u = 2 k e E \cos \varphi ,$$

où φ est le déphasage entre e et E et k le gain de l'ensemble détecteur ($k = 0,8$). La tension e contient le signal utile à 1000 Hz et le bruit de fond provenant du klystron, du cristal, du système amplificateur.

Le signal de sortie U ne contient que la composante du signal à 1000 Hz et la composante du bruit de fond comprise dans la bande passante de part et d'autre de 1000 Hz. La bande passante peut être modifiée par l'action d'un potentiomètre double de $500 K\Omega$.

On obtient des constantes de temps atteignant 2 secondes.

Le signal continu est ensuite amplifié par un montage différentiel classique. La stabilité de cet étage a été améliorée en sous-chauffant légèrement les triodes utilisées.

La tension de référence E provient de l'oscillateur BF. Elle est amplifiée par un amplificateur AOIP. Sa valeur normale est $E = 30$ volts.

c) L'enregistreur

L'enregistreur donne la dérivée de la courbe d'absorption. C'est un enregistreur Sefram, de résistance interne $R = 6700$ ohms. La déviation de l'aiguille est de 1 cm pour un courant de 0,1 mA.

H - LES REGLAGES

Nous cherchons à obtenir un signal représentant la dérivée de χ'' par rapport au champ avec le rapport signal/bruit le plus élevé possible.

a) adaptation de la cavité.

La cavité résonnante peut être représentée par un circuit oscillant LRC. L'adaptateur d'impédance est représenté par une admittance de correction Y_c placée à une distance l de la cavité. Soit P_0 la puissance totale émise et P la puissance atteignant le cristal. Soit Γ le coefficient de réflexion du bras 3 contenant la cavité. On a :

$$P = P_0 \frac{\Gamma \Gamma^*}{4} \quad [49]$$

$$\Gamma = \frac{1/Q_r - 1/Q_0 - 2j \frac{\Delta\omega}{\omega_0}}{1/Q_r + 1/Q_0 - 2j \frac{\Delta\omega}{\omega_0}} \quad [52]$$

où Q_r est le coefficient de surtension externe de la cavité, Q_0 sa surtension à vide et $\Delta\omega$ l'écart de fréquence entre la pulsation imposée ω et la pulsation propre de la cavité ω_0 . La R.P.E. produit une variation ΔQ de la surtension et une variation ΔL de la self de la cavité lorsque celle-ci a été accordée au préalable. On a :

$$\begin{aligned} \Delta Q &= -4\pi\eta \chi'' Q_0^2 \\ \Delta L &= 4\pi\eta \chi' L_0 \end{aligned}$$

où η est le facteur de remplissage de la cavité. On peut fixer l'admittance correctrice Y_c de façon que le signal soit nul en l'absence de résonance. La puissance détectée à la résonance est alors :

$$P = K (\chi'^2 + \chi''^2) .$$

On voit que le signal est faible car il est proportionnel à des termes du second degré. D'autre part c'est un mélange d'absorption et de dispersion.

Il faut donc que le T soit déséquilibré en l'absence de résonance. Moyennant un réglage convenable de Y_c on peut éliminer χ' .

On a alors :

$$P = \frac{P_0}{4} \left[\left(\frac{\alpha-1}{\alpha+1} \right)^2 + 4 \eta Q_0 \chi'' \alpha \frac{(\alpha-1)}{(\alpha+1)^3} \right],$$

$\alpha = \frac{Y_0}{G}$ étant le coefficient de couplage de la cavité. On a $G = \frac{1}{R}$ d'une part, et d'autre part Y_0 est l'admittance caractéristique du guide.

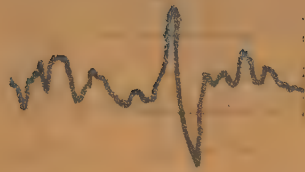
On voit sur la figure 27 que le coefficient de χ'' est maximum lorsque $\alpha = 2 \pm \sqrt{3}$. Cette condition de couplage n'est souhaitable que dans le cas où le bruit provenant du klystron est nul. En général on utilise des coefficients de couplage voisins de 2. La puissance atteignant le détecteur est alors :

$$P = \frac{P_0}{4} \left[\frac{1}{9} + \frac{8 \eta Q_0}{27} \chi'' \right].$$

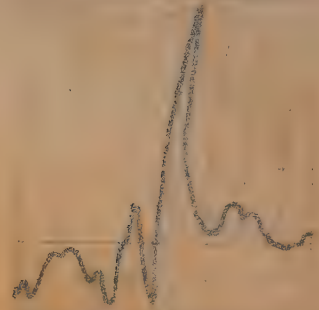
Si P_0 est de l'ordre de 30 m W , le cristal reçoit une puissance de 1 m W environ. Il fonctionne dans la région linéaire.

En pratique le réglage de l'adaptateur s'effectue en faisant apparaitre la courbe d'absorption du D.P.P.H. sur un oscillographe. Le signal fourni par le cristal est amplifié par un amplificateur à large bande avant d'être appliqué à l'oscillographe.

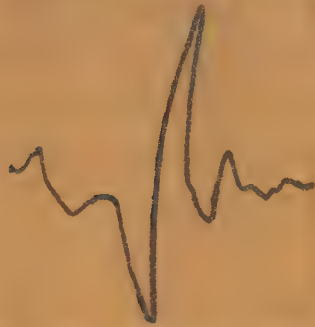
Pour repérer les raies étudiées et leur position dans le champ on utilise la largeur connue de la raie de D.P.P.H. [49]
[35] .



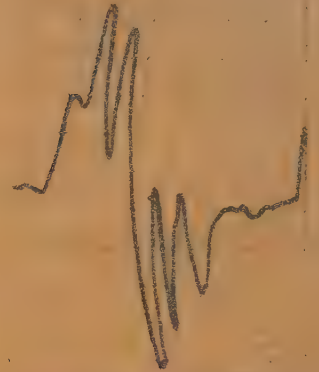
(a)



(e)



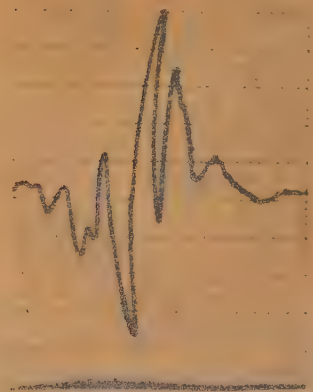
(b)



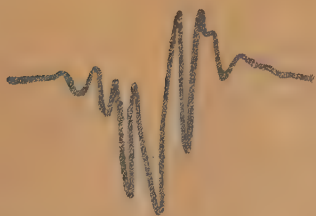
(f)



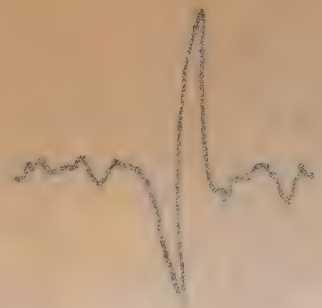
(c)



(g)



(d)



(h)

CHAPITRE V

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons étudié le spectre du Sel de Seignette irradié, sa variation en fonction de l'angle du champ avec les directions cristallines et son évolution en fonction du temps. Nous avons cherché à déterminer le rôle des différents atomes de la molécule sur la forme du spectre en étudiant le tartrate d'Ammonium et le sel de Seignette dont une partie des ions K^+ ont été remplacés par des ions NH_4^+ . Enfin, certains auteurs [9] ayant montré que l'application d'un champ continu pendant l'irradiation du cristal modifiait l'influence de l'irradiation sur les propriétés ferroélectriques, nous avons cherché à déterminer les modifications éventuelles sur la forme du spectre.

A - RESULTATS CONCERNANT LE SEL DE SEIGNETTE IRRADIÉ

Nous avons enregistré les spectres du S. de S. irradié aux rayons γ et aux rayons X, à la température ambiante. La dose d'irradiation γ est de l'ordre de 10^6 Rg.

La figure 31 représente certains spectres obtenus dans différentes conditions et pour différentes orientations.

fig. 31 b	Spectre du S.de S. 0 heure	Ho 11 c
	après la fin de l'irradiation γ	Ho 1 a , b
fig. 31 c	Spectre du S.de S. 12 heures	Ho 11 c
	après la fin de l'irradiation γ	Ho 1 a , b
fig. 31 d	Spectre du S.de S. 36 heures	Ho 11 c
	après la fin de l'irradiation γ	Ho 1 a , b

fig. 31 e	Spectre du S.de S. 12 heures après la fin de l'irradiation	Ho 11 b Ho I a , c
fig. 31 f	Spectre du S.de S. contenant 10 % de NH_4	Ho 11 c
fig. 31 g	Spectre du S.de S. irradié aux rayons X (35 KV, 5 mA) avec un champ électrique superposé de 200 v/cm.	Ho 11 c
fig. 31 h	Spectre d'un monocristal de tartrate d'ammonium (24 heures après la fin de l'irradiation)	

Le spectre du S.de S. est assez bien résolu lorsque le champ magnétique Ho est parallèle à l'axe C (fig. 31 c). Lorsque Ho est parallèle à l'axe ferroélectrique, les pertes diélectriques amortissent considérablement la cavité résonnante et le spectre est assez mal résolu.

Le spectre dérivé comprend 8 raies que l'on peut classer en 3 groupes.

- Le groupe I comprend les raies 4 et 5. C'est sans doute un doublet mal résolu car sa largeur $(\Delta H)_I$ varie avec l'orientation. La largeur maximale est de 4 oersteds. L'amplitude des raies dérivées 4 et 5 est grande, en valeur relative, immédiatement après la fin de l'irradiation (fig. 31 b). Elle diminue ensuite.

- Le groupe II comprend les raies 2 et 3, 6 et 7. Leur amplitude augmente lentement, après la fin de l'irradiation. L'amplitude est relativement importante. Le groupe II comprend deux doublets. La séparation $(\Delta H)_{2-7}$ des raies extrêmes est de l'ordre de 22 oersteds. La séparation $(\Delta H)_{3-6}$ des raies 3 et 6 est de 12 oersteds, lorsque Ho est parallèle à C.

- Le groupe III comprend les raies 1 et 8. Leur amplitude d'abord nulle reste toujours très faible. Elles disparaissent pratiquement lorsque Ho est parallèle à b . Leur séparation $(\Delta H)_{1-8}$ est égale à 50 oersteds.

Les différents groupes sont symétriques par rapport à la raie centrale dont le g est le même que celui du D.P.P.H. ($g = 2,0036 \pm 0,0005$), lorsque H est parallèle à l'axe c. g est donc le même pour les différents doublets. Il est légèrement anisotrope.

B - LE SPECTRE DU TARTRATE D'AMMONIUM

Le tartrate d'ammonium cristallise dans le système orthorhombique ou monoclinique selon les auteurs. Son spectre R.P.E. ne comporte qu'une raie unique dont la forme est indépendante de l'orientation (fig. 31 h). C'est sans doute une superposition de raies mal résolues. Son spectre est identique à celui du Sel de Seignette déshydraté [53] .

C - SEL DE SEIGNETTE SUBSTITUE

La comparaison des figures 31 c et 31 f montre que le spectre du Sel de Seignette irradié dont 10 % des ions K^+ ont été remplacés par des ions NH_4^+ est identique à celui du Sel de Seignette non substitué.

D - CHAMP ELECTRIQUE CONTINU SUPERPOSE' PENDANT L'IRRADIATION

Nous avons soumis le cristal à un champ électrique continu (fig.22) pendant l'irradiation aux rayons X. On voit sur la figure 31 g que le spectre R.P.E. correspondant est identique à celui du Sel de Seignette irradié sans champ électrique superposé.

CHAPITRE VI

TENTATIVE D'INTERPRETATION

La cellule élémentaire du cristal de Sel de Seignette est constituée par 4 molécules. Des liaisons de même type peuvent donc avoir d'une molécule à l'autre des orientations différentes. Le nombre de raies possible est donc grand et leur recouvrement partiel ne permet pas de tirer des conclusions certaines.

On peut interpréter les spectres R.P.E. obtenus par irradiation en admettant la destruction de certaines liaisons chimiques et la formation de radicaux libres. Nous avons vu que l'introduction d'un pourcentage important de NH_4^+ à la place de K^+ ne modifiait pas la forme du spectre obtenu : il n'y a pas formation de raies supplémentaires décelables, bien que tous les éléments de NH_4 aient un moment magnétique. L'électron célibataire ne se trouve donc pas sur un carbone situé en bout de chaîne mais sur un carbone central.

On peut admettre avec Moulton [54] l'existence de deux radicaux libres.

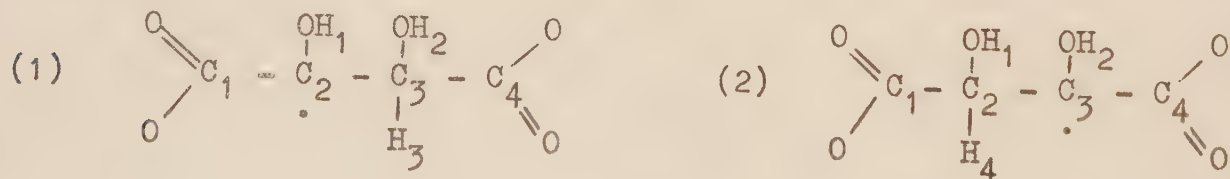


fig. 32

On peut admettre [54] que le groupe I est dû au radical (1) et le groupe II au radical (2).

Le groupe II est donc un doublet dont la séparation provient de H_4 , ce doublet est décomposé par suite des orientations

différentes que les molécules peuvent avoir par rapport au champ. Le groupe I devrait donc lui aussi être un doublet dû à H_3 . Ceci n'apparaît pas toujours clairement sur nos enregistrements mais a été observé à 3 cm [54] [53].

D'une façon générale en comparant nos spectres à ceux obtenus à 3 cm on peut faire les remarques suivantes :

- le groupe I est toujours mal résolu alors qu'il apparaît comme un doublet bien résolu à 3 cm, du moins dans certaines directions cristallographiques.

- le groupe II comprend deux doublets bien résolus, contrairement à ce qui se passe à 3 cm.

- le groupe III est toujours faible, formé, semble-t-il d'un seul doublet. La formule empirique de Heller et Mc Connel [55] $A_F = K \rho \cos^2 \theta$ donne la séparation de Fermi en fonction de la constante K , de la densité électronique ρ au niveau du carbone supportant l'électron non apparié, de l'angle θ entre l'orbitale π de l'électron et la liaison C-H. En prenant $K = 40$ oersteds et $\rho = 0,70$ [56] et en admettant que le couplage par hyperconjugaison est prépondérant on a :

$$(\Delta H)_I = 4 \text{ oersteds} \quad \text{d'où} \quad \theta_I = 68^\circ$$

$$(\Delta H)_{II} = 22 \text{ oersteds} \quad \text{d'où} \quad \theta_{II} = 25^\circ$$

Ces valeurs sont en accord avec les résultats expérimentaux.

Les raies 1 et 8 sont dans nos enregistrements, toujours très faibles. On pourrait supposer que ce sont des effets du second ordre. Des études antérieures [53] semblent montrer le rôle important que joue l'eau d'hydratation dans l'apparition de ces raies. Ce point de vue est confirmé par l'absence de raies de ce type dans le spectre du tartrate d'ammonium, qui est anhydre.

Alors que l'application d'un champ électrique continu

pendant l'irradiation a une influence sur les caractères ferro-électriques du cristal (modification du cycle d'hystérésis par exemple), ce champ n'a aucune influence sur le spectre R.P.E.

Il y a peut-être lieu de rapprocher ce fait de l'absence de toute modification du spectre lors des passages aux températures de Curie [53]. On peut donc penser que les molécules touchées par le rayonnement et contribuant donc au spectre R.P.E. ont cessé de participer au mécanisme de la ferroélectricité.

CONCLUSION GENERALE

Nous avons constaté que le Sel de Seignette conservait un certain caractère ferroélectrique jusqu'à des fréquences aussi élevées que 36 GHz.

L'étude des propriétés diélectriques nous a permis d'émettre l'hypothèse que l'effet de l'irradiation γ est équivalent à une augmentation de la hauteur de la barrière de potentiel séparant les deux puits entre lesquels le proton responsable de la ferroélectricité peut se déplacer.

Cette hypothèse permet d'expliquer :

- l'augmentation de la température d'accroissement rapide de ϵ après l'irradiation (1ère Partie, Chap. V, § E)
- la formation de centres d'anisotropie polaire.
- la disparition de la ferroélectricité après irradiation.

L'étude du spectre R.P.E. semble indiquer que le défaut créé par irradiation est localisé au niveau de l'un des deux atomes de carbone centraux. L'étude du spectre de part et d'autre du point de Curie et l'étude de l'effet d'un champ électrique superposé durant l'irradiation montrent que la molécule touchée par l'irradiation cesse d'être ferroélectrique. Il semble donc que l'on puisse conclure que c'est l'expulsion du proton H_4 (fig. 32) qui, modifiant le potentiel au niveau de O_5 (fig. 1), est responsable de l'élévation de la barrière de potentiel et donc de la disparition de la ferroélectricité.

De plus le fait qu'une dose de l'ordre de 2 M Rg, qui correspond à un faible pourcentage de molécules endommagées, soit suffisante pour entraîner la disparition totale de la ferroélectricité montre le caractère coopératif du phénomène et la nécessité de ne pas se limiter à la seule molécule pour en déterminer les causes.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] C.A. BEEVERS Proc.Roy.Soc.London 177(1941)251
- [2] JAFFE Phys.Rev. 51 (1937)43
- [3] SHIRANE JONA PEPINSKY Proc.IRE 43 (1955)1738
- [4] VALASEK J. Phys.Rev. 20 (1922)639
- [5] HALBLUTZEL J. Helv.Phys.Acta 12 (1939)489
- [6] MUELLER H. Phys.Rev. 47 (1935)175
- [7] W. JÄCKLE Zeit.für.Ang.Phys. XII,4(1960)148
- [8] W.G. CADY "Piezoelectricity", Mc.Graw Hill New-York(1946)
- [9] K. OKADA J.Phys.Soc.Japan 16 (1961)414
- [10] W.P. MASON "Piezoelectric crystals and their applications to ultrasonics", D.Van Nostrand Co N-Y.(1950)
et Phys.Rev. 72 (1947)854
- [11] H. AKAO et T. SASAKI J.Chem.Phys. 23 (1955)2210
- [12] H. AKAO et T. SASAKI J.Phys.Soc.Japan 7 (1952)361
- [13] G.J. DIENES et G.H. VINEYARD "Radiation effects in Solids" Interscience Publishers N-Y.(1957)
- [14] I.S. ZHELUDEV et V.A. YURIN, Izvest.Akad.Nayk SSSR Ser.Fiz.20 (1956) 211
- [15] V.A. YURIN Izvest Akad.Nayk SSSR Ser.Fiz 21(1957)329
- [16] H.A. KRUEGER, W.R. COOK, C.C. SARTAIN, H.P. YOCKEY, J.Appl.Phys. 34 (1963)218
- [17] I.Ya. EISNER Kristallografiya 2 (1957)296
- [18] G. KITTEL "Solid State Physic"
- [19] H. FRÖHLICH "Theory of Dielectrics", Oxford 1949
- [20] K.S. COLE et R.H. COLE J.Chem.Phys. 9 (1941)341
et J.Chem.Phys. 10 (1942) 98
- [21] A.F. DEVONSHIRE Advances in Phys. 3 (1954) 85
- [22] A.F. DEVONSHIRE Phil.Mag. 2 (1957)1027
- [23] T. MITSUI Phys.Rev. 111 (1958)1259
- [24] A. VON HIPPEL, "Dielectric materials and applications" J.Wiley and Sons N-Y (1954)
- [25] C.R. MONTGOMERY "Technique des mesures en micro-ondes" Ed.Chiron,Paris.

- [26] J.C. POWLES J.Chem.Phys. 21(1953) 136
- [27] S. LE MONTAGNER , Thèse , Annales de Physique 5(1960) 469
- [28] G.S. LANDSBERG et F.S. BARYCHANSKAYA,
Doklady . Akad.Nayk SSSR, 61(1948)1027
- [29] BLINC et PRELEZNIK J.Chem.Phys. 32(1960) 387
- [30] H.A. BETHE Handbuch der Physik Ver.Springer 1933
- [31] A.G. CHYNEWETH Phys.Rev. 113(1959) 159
- [32] E. ZAVOÏSKY J.Phys.URSS (1945) 211
- [33] R.L. CUMMEROW et D. HALLIDAY, Phys.Rev. 70(1946) 433
- [34] F. BLOCH, HANSEN, M. PACKARD, Phys.Rev. 70(1946) 472
- [35] D. INGRAM "Free radicals as studied by electron spin resonance"
Butterworth- Londres (1957)
- [36] D. INGRAM "Spectroscopy at radio and microwave frequencies"
Butterworth- Londres (1955)
- [37] A. ABRAGAM et M.H. PRYCE, Proc.Roy.Soc. A 205(1951) 135
- [38] S.I. WEISSMAN J.Chem.Phys. 25(1956) 890
- [39] H.S. JARRETT J.Chem.Phys. 25(1956) 1289
- [40] H.M. Mc CONNEL et D.B. CHESTNUT, J.Chem.Phys. 28(1958) 107
- [41] H. ZELDES, G.T. TRAMMEL, R. LIVINGSTON, Phys.Rev., 110(1958)630
- [42] H. ZELDES, G.T. TRAMMEL, R. LIVINGSTON, R. HOLMBERG,
J. Chem.Phys. 32(1958) 618
- [43] R.W. FESSENDEN J. Chem.Phys. 37(1962) 747
- [44] I. MYAGAWA et W. GORDY J. Chem.Phys. 32(1960) 255
- [45] J.H. VAN VLECK Phys.Rev. 74(1948) 1168
- [46] M.H. PRYCE et K.W.H. STEVENS, Proc.Phys.Soc.A 63(1950) 36
- [47] R.de L. KRÖNIG Physica 6(1939) 33
- [48] P.W. ANDERSON et P.R. WEISS, Rev.of Mod.Phys. 25(1953) 296
- [49] G. BERTHET Thèse(1958) Masson-Paris.
- [50] R. RIGAL , Radioelectricité générale, Eyrolles-Paris.
- [51] P. GRIVET "La résonance paramagnétique nucléaire" CNRS.
- [52] J.S. VAN WIERINGEN Rev.Tech.Philips 19(1957) 345
- [53] M. FONTANEL Thèse , Lyon (1963)
- [54] MOULTON G.C.; MOULTON W.G., J.Chem.Phys. 35(1961) 208
- [55] C. HELLER et H.M. Mc CONNEL, J.Chem.Phys. 32(1960) 1535

- [56] D. NARASIMHA RAO et W. GORDY ,J.Chem.Phys. 35(1961) 362
- [57] R. FREYMANN et M. SOUTIF "La spectroscopie hertzienne appliquée
à la chimie"
Dunod-Paris-1960.
-

TABLE DES MATIERES

PREMIERE PARTIE

MESURE DE CONSTANCE DIELECTRIQUE EN HYPERFREQUENCE ($\lambda = 8$ mm)

Chapitre I - PROPRIETES DU SEL DE SEIGNETTE.

- A- Généralités.
- B- La structure cristalline.
- C- Propriétés piézoélectriques.
- D- Propriétés électriques.
- E- Influence de l'irradiation.

Chapitre II - LES INTERPRETATIONS DES PROPRIETES ELECTRIQUES DU SEL DE SEIGNETTE.

- A- Variation de la polarisation en fonction de la fréquence.
- B- Théorie de Debye.
- C- La représentation de Cole et Cole.
- D- Les théories de la ferroélectricité du Sel de Seignette.
- E- La théorie de Mason.

Chapitre III- LA MESURE DE LA CONSTANCE DIELECTRIQUE EN HYPERFREQUENCE

- A- La méthode du court-circuit.
 - a) Principe de la mesure.
 - b) Mesure du T.O.S.
 - c) Détermination de x_0 .
 - d) Exemple de calcul. Précision.
- B- La méthode de mesure par l'absorption totale.
- C- La méthode de la cavité résonnante.
- D- Influence d'une lame mince placée entre l'échantillon et le court-circuit.

Chapitre IV- LE MONTAGE EXPERIMENTAL

- A- L'appareillage hyperfréquence.
- B- La cellule de mesure.
- C- Les échantillons.

Chapitre V - RESULTATS EXPERIMENTAUX

- A- Variation thermique de la C.D. dans la direction non ferroélectrique.
- B- Variation thermique de la C.D. dans la direction ferroélectrique.
- C- Influence de l'irradiation.
- D- Exploitation des résultats.
 - a) Le diagramme de Cole et Cole.
 - b) Les variations thermiques de $1-h$ et $fr.$
 - c) La loi de Curie.
- E- Interprétation des résultats sur le Sel de Seignette non irradié.
 - a) La variation de la C.D.
 - b) La C.D. aux basses températures.
- F- Interprétation du rôle des radiations.

DEUXIEME PARTIE

RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE DU SEL DE SEIGNETTE IRRADIE ($\lambda = 10$ mm)

Chapitre I - INTRODUCTION.

Chapitre II - LES PRINCIPES DE LA R.P.E.

- A- Les équations phénoménologiques de Bloch.
- B- Théorie quantique. Condition de résonance.

Chapitre III- LES CARACTERISTIQUES D'UN SPECTRE R.P.E.

- A- Le facteur de décomposition spectroscopique.
- B- La structure fine.
- C- La structure hyperfine.
 - a) L'interaction anisotrope ou dipolaire.
 - b) L'interaction isotrope ou de Fermi.
- D- Les effets du second ordre.
- E- La forme de la raie d'absorption.

Chapitre IV - LE SPECTROGRAPHE

- A- Influence de la fréquence sur l'intensité du signal.
- B- Principe.

- C- L'émetteur.
- D- Le T magique.
- E- La cavité résonnante.
- F- Le champ magnétique.
 - a) L'électro-aimant.
 - b) Le balayage lent.
 - c) La modulation rapide.
- G- La détection
 - a) L'amplification.
 - b) La détection et l'enregistrement.
- H- Les réglages.
 - a) Adaptation de la cavité.

Chapitre V - RESULTATS EXPERIMENTAUX.

- A- Résultats concernant le S.de S. irradié.
- B- Le spectre du Tartrate d'ammonium.
- C- Le S.de S. substitué.
- D- Champ électrique continu superposé durant l'irradiation.

Chapitre VI - TENTATIVE D'INTERPRETATION

CONCLUSION GENERALE

BIBLIOGRAPHIE

TABLE DES MATIERES

Vu :

Les Membres du Jury ,

signé :

MM. G. MESNARD

G. ASCH

R. UZAN

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Signé:

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

LYON, le 4 Novembre 1963

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université,

Signé:

P. LOUIS

